



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA QUÍMICA**

TESIS

**Degradación fotocatalítica de lignina empleando películas nanoestructuradas de
ZnO obtenidas mediante depósito atómico de capas**

que para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

presenta

Jorge Rodríguez López

Director de Tesis:

Dr. José Ricardo Rangel Segura

Morelia, Michoacán, diciembre del año 2021

Resumen

Degradación fotocatalítica de lignina empleando películas nanoestructuradas de ZnO obtenidas mediante depósito atómico de capas

Por

Jorge Rodríguez López

Diciembre del 2021

Dirigida por: Dr. J. Ricardo Rangel Segura

El presente trabajo de investigación tuvo como finalidad sintetizar películas delgadas de ZnO impurificadas con nitrógeno capaces de actuar como fotocatalizadores en la degradación de contaminantes orgánicos. Las películas presentan un efecto degradativo frente a una molécula orgánica compleja como lo es la lignina, siendo estas utilizadas bajo irradiación de luz UV y luz visible.

Las películas de ZnO se generaron mediante la técnica de depósito atómico de capas (ALD) empleando como precursores dietilzinc y agua. Para llevar a cabo el depósito de las películas de ZnO, se emplearon como sustratos silicio (100) o vidrio. Posteriormente, se procedió al crecimiento de nanoestructuras mediante una síntesis hidrotérmica asistida por calentamiento empleando un sistema de microondas. El crecimiento se realizó utilizando acetato de zinc o nitrato de zinc como fuentes precursoras de iones zinc; mientras la hexametiltetramina se empleó para promover el crecimiento epitaxial de las nanoestructuras. Finalmente, las películas fueron impurificadas con nitrógeno mediante una descarga de plasma de nitrógeno, la cual fue construida para tal propósito.

Las propiedades fisicoquímicas de las películas fueron analizadas mediante diferentes técnicas de caracterización como microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía dispersiva de energía (EDS), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), espectroscopía por fotoluminiscencia (PL), espectroscopía Raman y espectroscopía UV-Vis.

Los resultados de degradación fotocatalítica demuestran que las películas de ZnO exhiben un evidente efecto de rompimiento de las moléculas de lignina al emplear luz UV o luz visible. La impurificación con nitrógeno mejoró el comportamiento fotocatalítico de las películas. Se observó que las películas crecidas sobre silicio presentaron un porcentaje mayor de degradación frente a las películas crecidas sobre vidrio. Por otro lado, se encontró que el acetato de zinc favorece el crecimiento de nanobarras dando lugar a estructuras con un mayor diámetro y longitud que las obtenidas con nitrato de zinc. El mayor porcentaje de degradación con luz visible se alcanzó con la película SiAZN que degradó aproximadamente 40 % de la lignina, cuyo valor de bandgap fue el menor de todas las películas (3.08 eV). Los resultados discutidos en este trabajo sugieren que la metodología empleada es una ruta viable, sencilla y reproducible para producir películas de ZnO de alta calidad con potencial aplicación en el campo de la fotocatalisis.

Palabras clave: ALD, Sustrato, Semiconductor, Plasma de nitrógeno, Impurificación.

Abstract

Photocatalytic degradation of lignin using nanostructured ZnO films obtained by atomic layer deposition

By

Jorge Rodriguez Lopez

December 2021

Directed by: PhD. J. Ricardo Rangel Segura

The purpose of this research was to synthesize nitrogen-doped ZnO thin films capable of acting as photocatalysts in the degradation of organic pollutants. The films show a degradative effect against a complex organic molecule such as lignin, being these used under irradiation of UV light and visible light.

The ZnO films were generated by the atomic layer deposition (ALD) technique employing diethylzinc and water as precursors. Silicon or glass, were used as substrates for the deposit. In a further satge, the nanostructures were grown through a hydrothermal synthesis assisted by microwave heating. The growth was carried out using zinc acetate or zinc nitrate as zinc precursor sources of zinc ions; while hexamethylenetetramine was used to promote the epitaxial growth of the nanostructures. Finally, the films were nitrogen doped through a nitrogen plasma discharge, built up for that purpose.

The physicochemical properties of the films were analyzed using different characterization techniques such as scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), Photoluminescence spectroscopy (PL), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Raman spectroscopy, and UV-Vis spectroscopy.

The degradation studies results show that the ZnO films exhibit a degradative effect on the lignin molecule using either UV light or visible light. Nitrogen doping

improved the photocatalytic performance of ZnO films. The films grown on silicon showed higher degradation percentage values compared to those films which were grown on glass substrates. On the other hand, zinc acetate favors the growth of nanorods with greater diameter and length in comparison to the obtained by means of zinc nitrate, used as zinc precursor. A higher degradation value was achieved under visible light for the SiAZN film, which degraded about 40 % of lignin, whose bandgap value was the lowest of all films (3.08 eV). The results discussed in this study suggest that the methodology used is a viable, simple and reliable way to produce high-quality ZnO films with potential application in the field of photocatalysis.

Dedicatoria

*“El misterio de la vida
no es un problema a resolver,
sino una realidad a experimentar”*

(Duna, Frank Herbert)

A Dios y a la vida porque me han consentido de sobremanera produciendo un sinfín de oportunidades, que han provocado la satisfacción de disfrutar de personas, situaciones, emociones y cosas grandiosas.

A mis padres Salomón y Ma. Oralia, por su apoyo, ejemplo y consejo durante el transcurso de mi vida. A mis hermanos Maricela y Germán con los que hemos aprendido a vivir y siempre me han brindado sus compañía y apoyo, compartiendo triunfos y fracasos.

A Dul por su apoyo, paciencia y comprensión en esta travesía que elegí emprender.

A mis amigos Armando, David, Dante, Edson, Fernando, Gustavo y Jesús, así como a los compañeros con los que he disfrutado parte de mi vida, compartiendo grandes momentos, sin los cuales este camino no hubiera sido tan raro y divertido.

Y a todas las personas que de alguna u otra forma contribuyeron a mi crecimiento tanto personal como profesional.

Agradecimientos

*“Agradece a la llama su luz,
pero no olvides el pie del candil,
que constante y paciente,
la sostiene en la sombra”
(Rabindranath Tagore)*

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo mediante la división de estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química que me ha permitido desarrollar mi formación profesional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para la realización de los estudios del Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química.

Al Dr. Ricardo Rangel, por su apoyo para la realización del presente trabajo, facilitando los recursos necesarios (académicos y materiales) para la finalización del proyecto de la mejor manera posible.

Al comité tutorial de tesis por las aportaciones hechas para fortalecer este trabajo de investigación, Dr. Rafael Maya Yescas, Dr. Javier Lara Romero, Dr. Antonio Ramos Carrasco y Dr. Dainet Berman Mendoza.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN Unidad Mérida, por facilidades y apoyo durante mis estancias de investigación.

Al Dr. Pascual Bartolo Pérez por la invitación y apoyo en las estancias realizadas.

Al Dr. Juan José Alvarado Gil por la ayuda brindada en el uso de equipos en el departamento de Física Aplicada.

A la Dra. Patricia Quintana Owen por el apoyo dedicado en el uso de equipos en el departamento de Física Aplicada.

Al Dr. Geonel Rodríguez Gatorno por el apoyo brindado en el uso de equipos en el departamento de Física Aplicada.

Al Dr. Daniel Macías, por su colaboración para realizar las mediciones de reflectancia difusa. Al M. C. José Bante y a la M. C. Beatriz Heredia por su apoyo en la medición de las muestras por espectroscopía Raman.

Al M. C. Daniel Héctor Aguilar Treviño por el apoyo brindado para realizar los estudios de difracción de rayos X.

Al Ing. William Javier Cauich Ruiz por su asistencia en la caracterización de las muestras a través de la técnica de Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) y Microscopía electrónica de barrido (MEB).

A la Universidad Autónoma de Yucatán mediante la Facultad de Ingeniería Química, por las facilidades y apoyo durante mis estancias de investigación.

Al Dr. Rudy Amílcar Trejo Tzab por su apoyo brindado en el uso de equipos en la Facultad de Ingeniería Química.

A la Universidad de Sonora mediante el Posgrado en Electrónica, por el apoyo en la caracterización de materiales.

A todas las personas que de alguna u otra manera ayudaron a la realización de este trabajo.

Índice

Resumen	i
Abstract	iii
Dedicatoria	v
Agradecimientos	vi
Índice de Figuras	x
Índice de Tablas	xii
Capítulo 1: Introducción	1
1.1 Antecedentes	2
1.2 Justificación	4
1.3 Planteamiento.....	5
1.4 Hipótesis	5
1.5 Objetivo General.....	5
1.5.1 Objetivos Particulares	6
Capítulo 2: Marco Teórico	7
2.1 Síntesis por calentamiento de microondas	11
2.2 Fotocatálisis Heterogénea	12
2.3 Semiconductores	14
2.4 Óxido de Zinc	15
2.5 Impurificación.....	16
2.5.1 Impurificación con N	17
2.6 Lignina	17
2.7 Técnicas de Caracterización	18
Capítulo 3: Metodología	22
3.1 Depósito atómico por capas	23
3.2 Crecimiento por el método hidrotérmico.....	24
3.3 Impurificación mediante el plasma de nitrógeno.....	25
3.4 Evaluación de la actividad fotocatalítica	26
Capítulo 4: Resultados	29
4.1 Caracterización de las películas	29
4.1.1 Microscopia electrónica de barrido	29
4.1.2 Difracción de Rayos X	40
4.1.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X	46

4.1.4 Espectroscopia por Reflectancia Difusa.....	53
4.1.5 Fotoluminiscencia	55
4.1.6 Espectroscopia Raman	58
4.2 Estudios de fotodegradación	60
Conclusiones.....	71
Referencias Bibliográficas	73
Apéndice A	80
Apéndice B	84
Apéndice C	85
Apéndice D	87

Índice de Figuras

Figura 1. Representación del ciclo de depósito de ALD.....	8
Figura 2. Intervalo de aplicación de la técnica de ALD.....	10
Figura 3. Efecto molecular de la interacción del campo eléctrico con la materia: a) redistribución de la carga, b) redistribución dipolar.....	12
Figura 4. Mecanismo fotocatalítico.....	13
Figura 5. Estructura cristalina del ZnO. (a) Sal de roca, (b) Wurtzita y (c) Zinc Blenda..	15
Figura 6. Estructura de la lignina.....	18
Figura 7. Síntesis de nanobarras de ZnO.....	25
Figura 8. Reactor de descarga de plasma de N ₂	26
Figura 9. Esquema del sistema de fotodegradación.....	27
Figura 10. Diagrama de flujo representativo de la síntesis de películas delgadas.....	28
Figura 11. Imágenes SEM de SeSi a) 80000X, b) 100000X y c) 150000X.....	30
Figura 12. Imágenes SEM de SeVi a) 50000X, b) 800000X y c) 100000X.....	31
Figura 13. Imágenes SEM de SiAZ a) 50000X, b) 100000X y c) 150000X.....	32
Figura 14. Imágenes SEM de SiNZ a) 50000X, b) 100000X y c) 200000X.....	33
Figura 15. Imágenes SEM de SiAZN a) 50000X, b) 100000X y c) 150000X.....	34
Figura 16. Imágenes SEM de SiNZN a) 10000X, b) 200000X y c) 50000X.....	35
Figura 17. Imágenes SEM de ViAZ a) 10000X, b) 50000X y c) 100000X.....	36
Figura 18. Imágenes SEM de ViNZ a) 50000X, b) 100000X y c) 200000X.....	37
Figura 19. Imágenes SEM de ViAZN a) 20000X, b) 50000X y c) 100000X.....	38
Figura 20. Imágenes SEM de ViNZN a) 20000X, b) 50000X y c) 100000X.....	39
Figura 21. Análisis químico de EDS de SiAZ.....	39
Figura 22. Difractograma de a) SeSi, b) SiNZ y c) SiAZ, d) SiAZN y e) SiNZN.....	41
Figura 23. Difractograma de a) SeVi, ViAZ, y c) ViNZ, d) ViAZN y e) ViNZN.....	41
Figura 24. Análisis XPS de a) SeSi, b) SiAZ, c) SiNZ, d) SiAZN y e) SiNZN.....	47
Figura 25. Espectro XPS de alta resolución de Zn2p de a) SeSi, b) SiAZ, c) SiNZ, d) SiAZN y e) SiNZN.....	48
Figura 26. Espectro XPS de alta resolución de O1s de a) SiAZ y b) SiAZN.....	49
Figura 27. Espectro XPS de alta resolución de N1s de a) SiAZN y b) SiNZN.....	49
Figura 28. Análisis XPS de a) SeVi, b) ViAZ, c) ViNZ, d) ViAZN y e) ViNZN.....	50

Figura 29. Espectro XPS de alta resolución de Zn2p de a) SeVi, b) ViAZ, c) ViNZ, d) ViAZN y e) ViNZN.....	51
Figura 30. Espectro XPS de alta resolución de O1s de a) ViNZ y b) ViNZN.....	52
Figura 31. Espectro XPS de alta resolución de N1s de a) ViAZN y b) ViNZN.....	52
Figura 32. Band Gap de a) ViNZ y b) ViNZN.....	54
Figura 33. Espectros de fotoluminiscencia de a) SiAZN, (b) SiNZN, (c) ViAZN, (d) ViNZN y (e) señales de NBE de películas delgadas de ZnO impurificadas con N.....	57
Figura 34. Espectros Raman de a) SeSi, b) SiAZ, c) SiNZ, d) SiAZN y e) SiNZN.....	59
Figura 35. Espectro Raman de a) SeVi, b) ViAZ, c) ViNZ, d) ViAZN y e) ViNZN.....	60
Figura 36. Degradación de lignina bajo irradiación UV, usando películas de ZnO.....	62
Figura 37. Degradación de lignina bajo irradiación visible, usando películas de ZnO....	63
Figura 38. $-\ln(C/C_0)$ en función de las curvas de tiempo de fotodegradación de la solución de lignina utilizando películas delgadas de ZnO bajo irradiación UV.....	66
Figura 39. $-\ln(C/C_0)$ en función de las curvas de tiempo de fotodegradación de la solución de lignina utilizando películas delgadas de ZnO bajo irradiación visible.....	66
Figura 40. Probable mecanismo de degradación de lignina (Tomado y modificado de Asha y Badamali, 2020).....	68

Índice de Tablas

Tabla 1. Requerimientos para precursores de ALD.....	11
Tabla 2. Lavados para sustrato de silicio.....	22
Tabla 3. Lavados para sustrato de vidrio.....	23
Tabla 4. Análisis EDS de películas de ZnO crecidas sobre silicio.....	40
Tabla 5. Análisis EDS de películas de ZnO crecidas sobre vidrio.....	40
Tabla 6. Variación del coeficiente de textura de películas de ZnO crecidas sobre silicio.....	43
Tabla 7. Variación del coeficiente de textura de películas de ZnO crecidas sobre vidrio.....	44
Tabla 8. Parámetros estructurales de películas de ZnO crecidas sobre silicio.....	45
Tabla 9. Parámetros estructurales de películas de ZnO crecidas sobre vidrio.....	45
Tabla 10. Valores de porcentaje atómico obtenidos mediante análisis XPS para las películas crecidas sobre silicio.....	50
Tabla 11. Valores de porcentaje atómico obtenidos mediante análisis XPS para las películas crecidas sobre vidrio.....	53
Tabla 12. Bandgap de películas de ZnO crecidas en silicio.....	54
Tabla 13. Bandgap de películas de ZnO crecidas sobre vidrio.....	55
Tabla 14. Comparación de la constante de velocidad de degradación de la lignina por películas delgadas de ZnO.....	67

Capítulo 1: Introducción

Las actividades industriales generan, inevitablemente, una gran cantidad de contaminantes y desechos como resultado de sus operaciones internas de transformación. Estos contaminantes se forman a través de todo el ciclo de vida del producto, bien sea en la consecución de las materias primas, en su transformación y distribución; o en última instancia, durante su uso por parte del consumidor final. Como resultado, el ambiente sufre graves afecciones.

El agua, es uno de esos compuestos determinantes en la posibilidad del desarrollo de distintas formas de vida. Igualmente, este recurso es fundamental en la utilización industrial. Del agua utilizada en la industria, el 85% son descargadas (residuales) a cuerpos acuíferos naturales sin recibir tratamiento alguno [1]. Así, las aguas residuales se están convirtiendo cada vez más en un problema ambiental y son consideradas peligrosas para el ambiente, debido a que muchas son dañinas para los organismos vivos, directamente o mediante su absorción y reflexión de la luz solar que entra en el agua, lo que interfiere con el crecimiento de los organismos acuáticos [2].

La industria papelera es una de las principales fuentes de emisión de contaminantes, su uso intensivo de agua produce una enorme cantidad de agua residual, en la cual se encuentra una alta cantidad de lignina parcialmente degradada y con un alto contenido de óxidos, provocando un elevado contenido de color, lo que conlleva al crecimiento de fangos, impacto térmico, formación de espuma, problemas de color y la pérdida de belleza en el ambiente. El contenido de lignina, sulfatos y cloruros hacen de estas aguas residuales peligrosas, debido a la formación de cloroligninas y clorofenoles, que pueden ser cancerígenos [3].

Debido a la contaminación ambiental y el rápido agotamiento de los combustibles fósiles, se hace imperativo pensar en el desarrollo de “productos ecológicos” comercialmente viables que puedan sustituir a los combustibles fósiles. La conciencia ambiental se está convirtiendo en una temática para el desarrollo de la sociedad; las industrias tienen y deben de implementar programas para reducir la contaminación a través del control y tratamiento de residuos dentro de la planta. Así mismo, respecto a la eliminación de contaminantes en el agua se utilizan diversos tipos de tratamientos como: preliminares,

primarios, secundarios, terciarios y avanzados. Los tratamientos avanzados permiten obtener una mejor calidad de agua, además de su reutilización.

La fotocatalisis heterogénea forma parte de los procesos de oxidación avanzados (POA), es una alternativa amigable con el ambiente, además de ser una solución prometedora para el tratamiento de aguas residuales. En ella se emplea un semiconductor, el cual, al ser irradiado con energía, provoca la excitación de los electrones que se encuentran en la banda de valencia promoviéndolos a la banda de conducción, dejando huecos con un alto poder oxidante que reaccionan con facilidad sobre la superficie de los contaminantes adsorbidos.

Entre los catalizadores disponibles para la fotodegradación de los compuestos orgánicos, el más comúnmente empleado es el TiO_2 , pero en muchos casos compuestos como el ZnO son una alternativa muy viable [4]. Se ha observado que el ZnO es más activo que el TiO_2 en varios de estos procesos, incluyendo el tratamiento de las aguas residuales de blanqueo de plantas de celulosa, la fotooxidación de fenol y la oxidación fotocatalítica de fenol 2-fenilo.

1.1 Antecedentes

Se ha encontrado en la fotocatalisis una alternativa para el tratamiento de aguas residuales con mezclas complejas de contaminantes orgánicos, con la característica principal de ser poco biodegradables, ya que no es selectiva como la mayoría de los procesos fotoquímicos. En los actuales materiales fotocatalíticos, se pretende llevar a cabo su activación; mediante la utilización de la radiación solar, otorgándole así un importante y significativo valor ambiental [5].

Estudios sobre la utilización de ZnO en la degradación de lignina mediante fotocatalisis muestran que este compuesto actúa de manera más eficiente comparado con el TiO_2 [6], el uso de un soporte como el vidrio para el $\text{ZnO} + \text{TiO}_2$, presenta una mejora en la eficiencia degradativa del sulfonato de lignina [7]; por otro lado, la impurificación de ZnO con nitrógeno exhibe una mejor actividad fotocatalítica respecto al ZnO puro [8] donde se muestra degradación fotocatalítica en compuestos como el 2,4 diclorofenol [9].

Una característica importante atribuida a este material es que se puede conformar en diferentes nanoestructuras, por ejemplo, nanobarras, nanoesferas, nanopartículas, nanohilos, nanotubos, etc., que se obtienen a través de diversos métodos síntesis.

Por otro lado, diversos métodos de síntesis han sido empleados para la obtención de películas delgadas, entre los cuales podemos mencionar pirólisis por aspersión, pulverizado de radiofrecuencia magnetron, depósito químico de metales orgánicos en fase vapor, depósito atómico de capas (ALD por sus siglas en inglés), etc. A fin de que se produzcan películas de ZnO con espesor uniforme, la técnica de ALD posee la ventaja básica del control de superficie durante el crecimiento [10].

La técnica de depósito atómico por capas fue desarrollada en Finlandia a mediados de los años 70 por Tuomo Suntola, para películas delgadas usadas en la fabricación de pantallas electroluminiscentes, desde entonces esta técnica ha encontrado nuevas posibilidades para aplicaciones futuras, ya que el revestimiento a escala nanométrica se ha ampliado [11].

Por otro lado, el primer reporte sobre el crecimiento de nanoestructuras de ZnO usando el método hidrotérmico fue realizado por Verges *et al.*, pero no tuvo mucho impacto [12], fue hasta la obtención de nanohilos de ZnO por parte de Vayssieres sobre sustratos de vidrio y silicio, empleando nitrato de zinc y hexametilamina [13], que éste método tomó relevancia.

El acetato de zinc también es usado como precursor para generar películas de ZnO mediante ALD [14] mostrando que el crecimiento preferencial se puede correlacionar con la temperatura de crecimiento y el tiempo de separación (tiempo de purga). Anteriormente, para el depósito de ZnO se utilizaba la pulverización catódica, sin embargo, comparado con esta técnica, la técnica de ALD cuenta con un mayor número de ventajas, como la compatibilidad con materiales sensibles que permiten su utilización en dispositivos electrónicos y celdas solares[15].

Meléndez *et al.*, probaron el crecimiento de nanobarras de ZnO soportadas en electrodos transparentes, fabricados por medio de depósito atómico por capas. Este método de síntesis les permitió una mejor manipulación en el depósito de las películas, obteniendo sustratos más rugosos, lo que facilitó el crecimiento de las nanobarras evitando la reacción

entre los reactivos y la capa conductora de los sustratos. Los resultados experimentales obtenidos mostraron que las películas con mayor espesor y con más rugosidad fueron las que mejor resultados dieron en el crecimiento de las nanobarras. Un aspecto importante a resaltar es que esta técnica de síntesis fue efectiva para evitar la degradación y el daño de la capa conductora de uno de los sustratos por el medio de reacción ya que ésta película actuó como semilla de crecimiento y también promovió una mejor adhesión entre las nanobarras [16].

En materiales de banda ancha como en TiO_2 , ZnO y SnO_2 una superficie absorbente como la del Si puede promover un mejor crecimiento de una película delgada, además de brindar una mayor estabilidad y resistividad a la misma; si las capas son excitadas con energía UV pueden adquirir una hiperhidrofilicidad favoreciendo una eficiente humectabilidad y una autolimpieza, al inducir una destrucción fotocatalítica de diversos contaminantes orgánicos presentes en el ambiente que se puedan absorber en la superficie de Si [17].

1.2 Justificación

Las continuas descargas de efluentes industriales a mantos acuíferos, presenta un grave problema de contaminación ambiental, la industria de la celulosa y papel es una de las principales fuentes de contaminantes, donde sus aguas presentan un elevado color debido al alto contenido de óxidos y lignina parcialmente degradada. La lignina no puede ser eliminada en su totalidad por los métodos de tratamiento convencional, de ahí la importancia de desarrollar nuevas alternativas que sean más efectivas en su degradación.

Ya que la contaminación ambiental y escasez de energía se están convirtiendo en las cuestiones temáticas en el desarrollo sustentable de la sociedad, se usará la fotocatalisis heterogénea para la degradación de lignina, ya que es un método de degradación eficiente de compuestos orgánicos, debido a la producción de especies altamente oxidantes, que permiten mineralizar la materia orgánica a dióxido de carbono y agua; además se pretende realizar compuestos que sean capaces de activarse en la región visible del espectro electromagnético y que degraden eficientemente a la lignina, contribuyendo a mejorar la calidad de las aguas residuales de la industria papelera.

1.3 Planteamiento

Puesto que la lignina se encuentra en una gran cantidad en los efluentes residuales, y aun no existe un procedimiento para degradarla de manera eficiente, el presente proyecto será enfocado a llevar a cabo estudios de degradación fotocatalítica de este compuesto en presencia de un fotocatalizador constituido por películas de ZnO. Estas serán sintetizadas mediante el uso combinado de las técnicas de depósito atómico por capas y un tratamiento hidrotérmico asistido mediante calentamiento por microondas para promover el crecimiento de nanoestructuras.

Una variable adicional a considerar en nuestro estudio, será que, una vez realizado el crecimiento de las nanoestructuras, las películas se impurificarán con nitrógeno mediante un sistema generador de plasma de nitrógeno, con el propósito de modificar la absorción de energía radiante hacia la región de energía visible, para buscar facilitar el proceso de transferencia de electrones y consecuentemente mejorar la eficiencia de las películas como fotocatalizadores.

1.4 Hipótesis

La preparación de películas de ZnO sintetizadas mediante el uso combinado de la técnica de ALD y un procedimiento hidrotérmico, permitirá el crecimiento de nanoestructuras, las cuales, en una segunda etapa, serán impurificadas mediante un plasma de nitrógeno. Estos materiales, al emplearse como fotocatalizadores serán altamente eficientes, promoviendo la degradación de lignina.

1.5 Objetivo General

Producir fotocatalizadores de ZnO y ZnO-N eficientes para degradar lignina preparados mediante el uso combinado de la técnica de ALD y el posterior crecimiento de nanoestructuras mediante un proceso hidrotérmico empleando como medio de calentamiento las microondas. Estos materiales serán modificados en su brecha energética, mediante la inclusión de nitrógeno, empleando un reactor de plasma de nitrógeno con el fin de favorecer los procesos de óxido-reducción, característicos de los procesos fotocatalíticos.

1.5.1 Objetivos Particulares

- Obtener películas de ZnO mediante el uso combinado de la técnica de ALD y el posterior crecimiento de nanoestructuras mediante un calentamiento por microondas.
- Modificar las estructuras de ZnO a través de la inclusión (impurificación) con nitrógeno mediante un reactor de plasma de nitrógeno.
- Demostrar la inclusión de nitrógeno en las películas mediante la técnica de XPS.
- Determinar las propiedades fisicoquímicas de las películas de ZnO y ZnO-N con el fin de relacionarlas con su actividad fotocatalítica.
- Elegir el fotocatalizador más eficiente en la degradación de lignina.

Capítulo 2: Marco Teórico

La nanotecnología produce cambios drásticos en las propiedades de los sistemas físicos cuando sus dimensiones se acercan a la escala de nanómetros, el prefijo “nano” significa sistemas pequeños (10^{-9}m) [18], las partículas nanométricas se encuentran aproximadamente en el intervalo de 1 a 100 nm, y muestran propiedades ópticas, electrónicas y estructurales diferentes de una moléculas individual o partículas a granel.

Desde 1960, la síntesis de películas delgadas ha sido un campo activo debido a sus diversas aplicaciones. El interés por obtener películas delgadas surge al desear proporcionar características particulares a materiales usados en aplicaciones de alta tecnología. Muchas veces se requiere que estos materiales combinen propiedades que son difíciles de obtener en compuestos puros.

Depositando alternadamente capas de distintos materiales se pueden lograr efectos útiles e interesantes como recubrimientos antirreflejantes, microestructuras con características especiales, etc. Los materiales modernos más importantes hechos con películas delgadas hoy en día, son estructuras que se usan en circuitos integrados y electrónica en general [19].

El depósito atómico por capas es un método alternativo de depósito de películas en fase química gaseosa basado en la reacción de una superficie saturada. Se caracteriza por una introducción secuenciada en el tiempo de los precursores en la zona de depósito, donde se producen semirreacciones selectivas y autolimitantes en el sustrato [20], a temperaturas relativamente bajas (hasta $200\text{ }^{\circ}\text{C}$), como resultado, se evitan las reacciones en fase gaseosa y las especies quimiabsorbidas en la superficie están presentes al momento del subsiguiente precursor [17]. Bajo estas condiciones, el crecimiento de las películas está completamente determinado por la cinética de los procesos superficiales.

En cada paso de la exposición el precursor satura la superficie con una capa monomolecular. Esto da como resultado una serie de características ventajosas, como excelente acomodo, uniformidad en la superficie, alta cristalinidad y un control preciso en el espesor de la película [21]. En la actualidad, los procesos de ALD han sido desarrollados para incluir la mayoría de elementos de la tabla periódica, en la formación de óxidos, nitruros, sulfuros y metales [22].

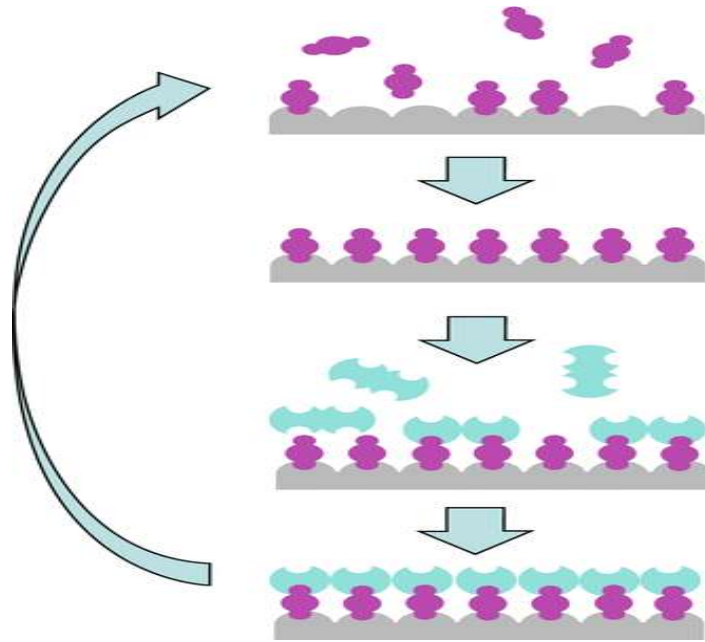
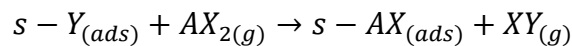


Figura 1. Representación del ciclo de depósito de ALD.

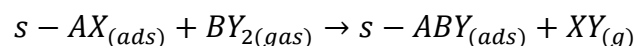
En el método de ALD, el crecimiento de la película se lleva a cabo de una manera cíclica. En el caso más simple, un ciclo consta de cuatro pasos (Figura 1):

1. La exposición del primer precursor
2. Purga de la cámara de reacción
3. La exposición del segundo precursor
4. Purga o evacuación.

Considerando un material binario AB, precursores y reactivos, ambos con dos ligandos, la reacción durante el primer paso es:



donde s indica la superficie con los grupos de superficie Y , AX_2 es la fórmula para el precursor, con A como el primer precursor que debe depositarse y X el ligando, y XY es el producto de la reacción. La reacción durante el tercer paso es de la forma:



donde BY_2 es la fórmula del segundo precursor (con B como el segundo elemento que se deposita y Y el ligando) y XY nuevamente el producto de la reacción. Para alcanzar un cierto grosor de la película, los pasos se repiten de forma $ABAB$ [23].

La presencia o ausencia de grupos funcionales en la superficie de la película es en gran medida responsable de las reacciones de exposición. Conforme el diseño del proceso de ALD se pueden combinar con las purgas, la inyección de un gas inerte con vacío, ya sea como fases de purga o continuo. El gas inerte también se puede usar como gas de acarreo o como gas de purga [19]. La etapa de purga debe ser suficientemente larga y eficaz para asegurar que no haya reacciones en fase gas entre precursores.

El control preciso del espesor de la película se debe a la naturaleza del proceso de autolimitación y éste se puede configurar digitalmente contando el número de ciclos de reacción. La cobertura uniforme se debe al hecho de que el depósito de la película es inmune a las variaciones causado por la distribución de vapor no uniforme o a la temperatura en la reacción [24]. Por lo tanto, ALD permite un control preciso de la incorporación de impurezas extrínsecas y, posiblemente, de la formación de defectos intrínsecos durante el crecimiento de la película. Por esta razón, ALD ha sido considerado como un método prometedor para el depósito de películas impurificadas con aplicaciones industriales [20].

Existe un intervalo de temperaturas en el cual la velocidad de crecimiento no cambia. Este intervalo se considera una característica atractiva, ya que ofrece un mayor grado de reproducibilidad mediante la mitigación de la influencia de pequeñas variaciones en la temperatura como se observa en la Figura 2. Cabe señalar que no todos los procesos de ALD cuentan con este intervalo [25].

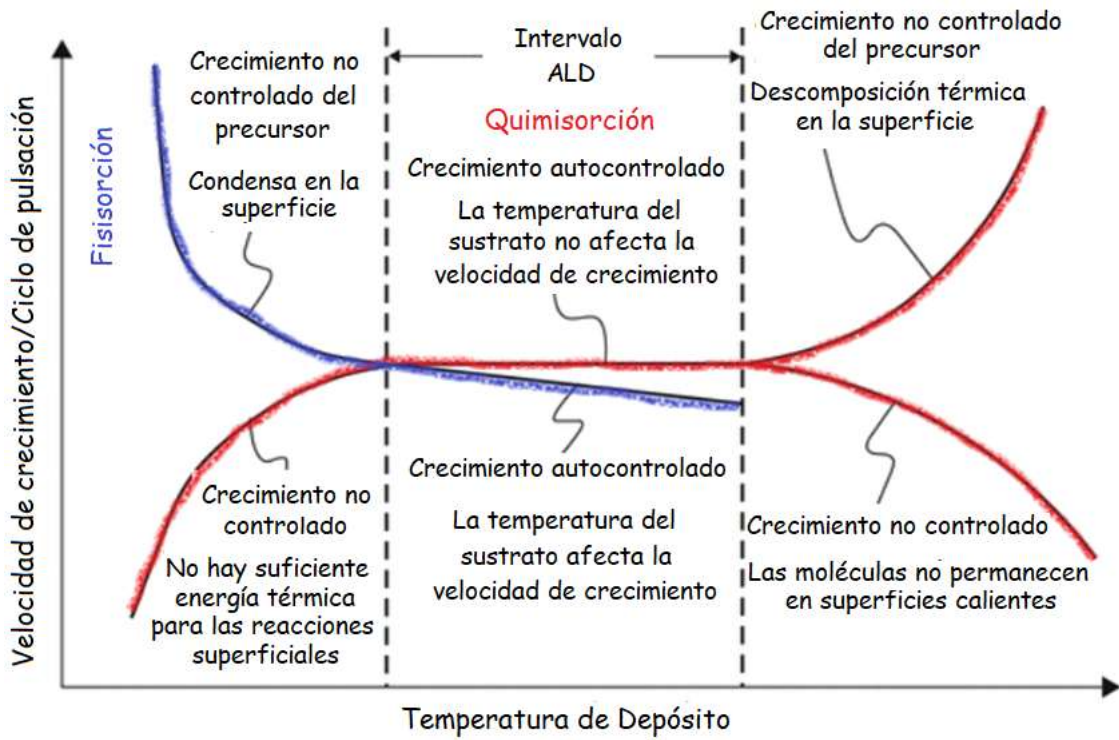


Figura 2. Intervalo de aplicación de la técnica de ALD.

La elección de los precursores adecuados es la cuestión clave en el diseño exitoso de un proceso de ALD. La Tabla 1 resume los requisitos con los que debe contar un buen precursor para ALD.

Tabla 1. Requerimientos para precursores de ALD.

Requerimientos	Comentarios
Volatilidad	Para un transporte eficiente, un límite aproximado de 0.1 torr a la temperatura máxima aplicable de la fuente
Sin autodescomposición	Preferiblemente líquidos o gases Destruiría el mecanismo de crecimiento de la película autolimitada
Reacciones agresivas y completas	Asegure la finalización rápida de las reacciones superficiales y, por lo tanto, tiempos de ciclo cortos Lleva a una alta pureza de película Sin problemas de reacciones en fase gaseosa
Sin grabado de la película o material de sustrato	Sin vías de reacción competitivas Evitaría el crecimiento de la película
Sin disolución a la película	Destruiría el mecanismo de crecimiento de la película autolimitada
Subproducto no reactivo	Para evitar la corrosión La reabsorción de subproductos puede disminuir la tasa de crecimiento
Suficiente pureza	Para cumplir con los requisitos específicos de cada proceso
Económico	
Fácil de sintetizar y manejar	
No tóxico y ambientalmente amistoso	

2.1 Síntesis por calentamiento de microondas

La energía de microondas es una forma de energía electromagnética con un intervalo de frecuencia de 300 MHz a 300 GHz. En la radiación de microondas, a diferencia de la calefacción convencional, la transferencia de energía no se produce por convección o conducción, sino por pérdidas dieléctricas, donde los materiales absorben la energía electromagnética volumétricamente y la transforman en calor [26]. Por lo tanto, que la energía de microondas se convierta en calor depende de las propiedades dieléctricas del disolvente o reactivo empleado. A menores valores de constante dieléctrica, la absorción será más eficiente favoreciendo un rápido calentamiento, generando primero el calor dentro del material y luego calentando todo el volumen [27].

El origen de este calentamiento nace de la interacción del campo eléctrico con las moléculas o partículas que tienen una distribución de carga no nula (Figura 3), bien desplazándolas de lugar (fenómeno de conducción), o haciéndolas girar alrededor de su posición de equilibrio (fenómeno de polarización) [28]. El campo eléctrico oscilante es aplicado a un componente dieléctrico polar, y el campo obliga a los dipolos a alinearse (polarizarse). El cambio en la polarización genera una corriente de desplazamiento en el material dieléctrico generando calor [27].

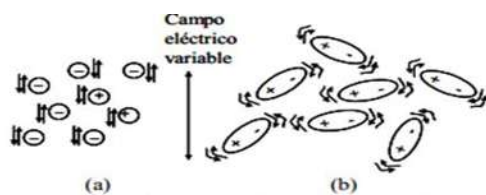


Figura 3. Efecto molecular de la interacción del campo eléctrico con la materia: a) redistribución de la carga, b) redistribución dipolar.

En los últimos años, se ha apostado por la radiación de microondas en síntesis de muchos materiales debido a sus ventajas tales como el drástico acortamiento de los tiempos de síntesis y tiempos de cristalización; la selectividad de fases, la variedad de morfologías y tamaños que se pueden obtener. Una ventaja adicional es la facilidad para evaluar los parámetros de reacción [28]. Así mismo, este método permite obtener compuestos más homogéneos, con mayor rendimiento, reproducibilidad; así como un ahorro energético y económico [29].

La mayoría de los métodos hidrotérmicos utilizados para el crecimiento de nanoestructuras, requieren de una semilla de óxido que es esencial para iniciar y continuar el crecimiento de las nanoestructuras. La semilla presenta sitios de nucleación, disminuyendo la barrera termodinámica para el crecimiento de las nanoestructuras, mejorando aún más la selectividad de la dirección de crecimiento [30].

2.2 Fotocatálisis Heterogénea

El término fotocatalisis consiste en la combinación de fotoquímica y catálisis, implica que la luz y un catalizador son necesarios para provocar o acelerar una reacción, una

transformación química. En otras palabras puede definirse como “la aceleración de una fotorreacción en presencia de un catalizador” [31]. De lo anterior se deduce que la catálisis heterogénea implica fotorreacciones en la superficie de un catalizador, generando así pares electrón-hueco en la superficie del semiconductor que es irradiado con la longitud de onda adecuada. En la fotocatalisis oxidativa, los huecos pueden oxidar las moléculas adsorbidas, directamente o a través de la formación de radicales OH[•], mientras los electrones son atrapados por un oxidante. En la Figura 4 se muestra que cuando la fotocatalisis se emplea para degradar compuestos inorgánicos, como cationes metálicos o CO₂, estos capturan los electrones fotogenerados, mientras que grupos hidroxilo u otras moléculas adsorbidas susceptibles de oxidación ceden electrones a los huecos.

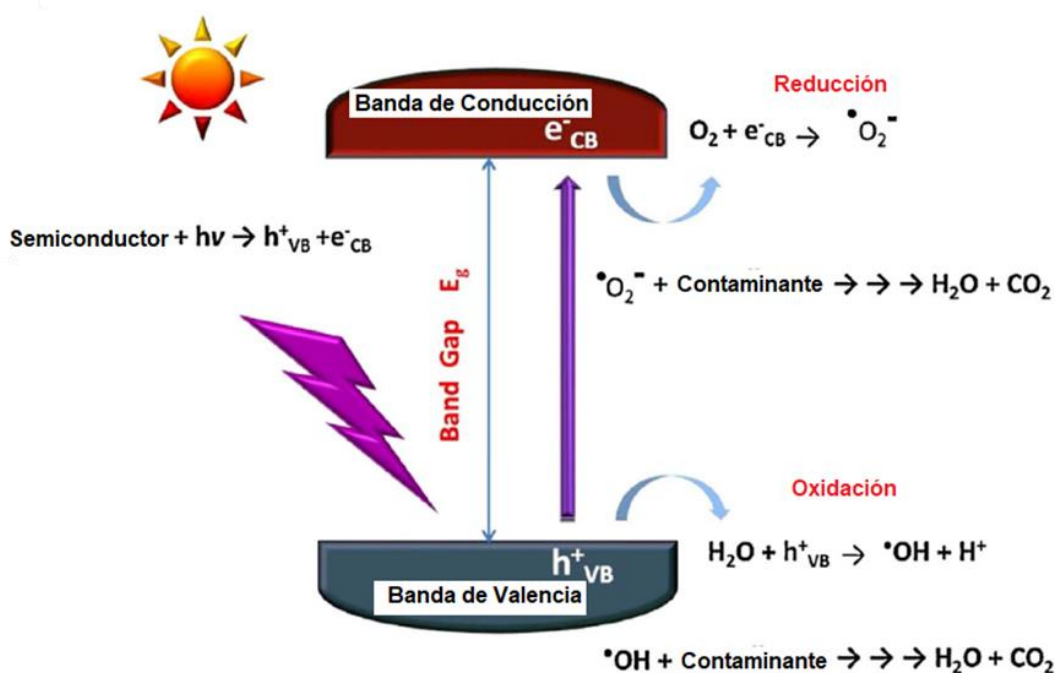


Figura 4. Mecanismo fotocatalítico.

Cuando el fotocatalizador es irradiado con fotones cuya energía es mayor y/o igual que su ancho de banda ($h\nu \geq E_g$), la absorción de los fotones promueve el salto de un electrón de la banda de valencia a la de conducción, generando pares electrón-hueco. Si el semiconductor tiene especies adsorbidas en su superficie se produce la transferencia de los electrones de la banda de conducción hacia las moléculasceptoras (con potencial redox menos negativo que los e⁻), mientras que moléculas oxidantes (con potencial redox

menos positivo que el h^+) ceden electrones a los huecos de la banda de valencia. Si no han sido previamente capturados, transferidos o separados por un campo eléctrico (fotoelectrocatalisis), electrones y huecos se recombinan en tiempos del orden de los nanosegundos, similares a los de los procesos redox, siendo ésta la principal causa del bajo rendimiento fotónico de las reacciones fotocatalíticas, ya que se pierde parte de la energía suministrada [32].

Los procesos fotocatalíticos son procesos complejos que dependen de múltiples variables, las cuales pueden modificar los procesos de adsorción-desorción, los fenómenos de transporte (transferencia de materia y de energía radiante) o la cinética intrínseca de la reacción, lo que dificulta enormemente el conocimiento detallado y la comparación de procesos catalíticos llevados a cabo en condiciones diferentes, y por consiguiente el análisis y diseño del fotorreactor [32].

En la actualidad, compuestos formados por dos catalizadores diferentes han ganado un gran interés. El objetivo es formar heterouniones entre los fotocatalizadores, lo cual conllevaría, a que, la energía absorbida por el primer fotocatalizador se transfiera al segundo, esto provocaría que la separación de cargas aumente teniendo un impacto significativo en el porcentaje de degradación [33].

2.3 Semiconductores

Los semiconductores son materiales que aumentan la conductividad eléctrica cuando aumenta la temperatura, pero esa conductividad es menor a la que presentan los conductores. En los semiconductores se encuentran intervalos de energía donde no hay estados electrónicos permitidos denominados “banda de energía prohibida” o “bandgap”, limitada por la banda de valencia y la de conducción, esta banda es mucho mayor que la de los aislantes permitiendo la excitación de los electrones de la banda de valencia a la de conducción, pero menor que la de los materiales conductores[34].

Los criterios más importantes para la selección del semiconductor son:

- Inercia química: resistencia a la fotocorrosión, al ataque de los reactivos e insolubilidad en agua.
- Potencial redox de la banda de conducción suficientemente positivo para oxidar los hidroxilos o el contaminante directamente y potencial redox de la banda de valencia suficientemente negativo para reducir el oxígeno o la especie que se requiera reducir.

- Ancho de banda que permita la activación de la luz solar, es decir, con radiación visible o UVA.
- Baja toxicidad.
- Bajo costo.

Se han ensayado múltiples compuestos como fotocatalizadores, que son poco eficientes o poco estables. Para mejorar la eficiencia fotocatalítica de la energía solar, se han reportado estudios prometedores para reducir el bandagap de los semiconductores, que responden al intervalo de la luz visible[35].

En la práctica, para mejorar la conductividad eléctrica de los semiconductores, se utilizan impurezas añadidas voluntariamente. Esta operación se denomina impurificación, utilizándose dos tipos de impurezas pentavalentes y trivalentes.

2.4 Óxido de Zinc

El óxido de zinc (ZnO) es un material semiconductor tipo II-VI de banda directa, que en años recientes ha generado un gran interés debido a sus propiedades físicas y posibles aplicaciones. Presenta tres estructuras cristalinas que son la sal de roca, la wurtzita y la zinc blenda (Figura 5). En condiciones ambientales de temperatura y presión la fase termodinámicamente más estable es la wurtzita.

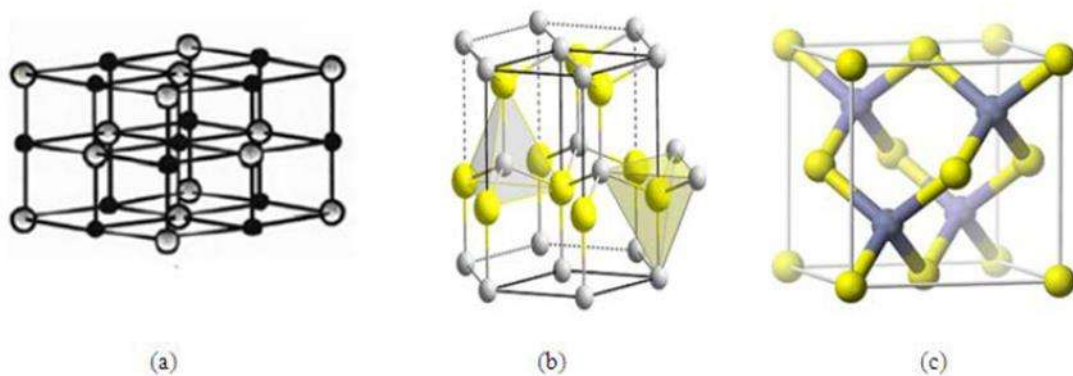


Figura 5. Estructura cristalina del ZnO. (a) Sal de roca, (b) Wurtzita y (c) Zinc Blenda.

La diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno produce un alto grado de ionicidad en su enlace, esto provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que su estructura cristalina más estable sea hexagonal tipo wurtzita, en donde

cada anión se encuentra rodeado de cuatro cationes en las esquinas de un tetraedro, y viceversa. Esta coordinación tetraédrica es la típica del enlace covalente con hibridación sp^3 .

Su estructura cristalina pertenece al grupo espacial $P63mc(C6v4)$ y se puede describir como una combinación alternada de planos de átomos oxígeno y de planos de átomos de zinc apilados a lo largo del eje c , con un desplazamiento entre ellos de $0.38c$, siendo c su parámetro de red en la dirección vertical. Los parámetros de red para dicho material, en condiciones normales de presión y temperatura, son $a = 3.253 \text{ \AA}$ y $c = 5.213 \text{ \AA}$ [36].

Una característica singular de este material, es que cuando sus dimensiones se reducen a escala nanométrica, algunas de sus propiedades características cambian, debido a las modificaciones que sufren como resultado de los efectos de tamaño, porque al reducir las dimensiones del material se ve afectada la estructura de bandas, lo que conduce a cambios en la estructura atómica. Esta diversidad en términos de morfología y propiedades lo hacen un compuesto con mucho potencial para diversas aplicaciones [15]. Además, el ZnO es uno de los muchos óxidos metálicos deficientes en oxígeno que descomponen fotocatalíticamente moléculas orgánicas complejas en presencia de energía UV. Las nanoestructuras de ZnO son particularmente interesantes para la fotocatalisis debido a su gran área superficial que aumenta el área de contacto cristal/solución [30].

2.5 Impurificación

Extender la absorción de energía hacia la región del visible es de alta importancia en los semiconductores, una forma de abordar este problema es impurificar a los semiconductores con iones metálicos o no metálicos con el objetivo de introducir estados de electrones adicionales en el espacio de banda (metales) o estrechamiento del espacio de banda (no metales) [17]. El funcionamiento del catalizador impurificado con elementos no metálicos, se debe a la sustitución de los sitios del oxígeno por átomos del impurificante y trae como consecuencia la formación de niveles de energía aislados propios de la impureza y que se encuentran por encima de la banda de valencia del semiconductor. Ejemplo de ello son los compuestos a los cuales se ha introducido un anión, como puede ser el azufre [37], el hidrógeno [38] o el nitrógeno [39]; los cuales permiten incrementar su actividad fotocatalítica, al tiempo que permiten que la degradación ocurra bajo irradiación de energía de la región visible [40].

La impurificación tipo *n* es difícil de lograr en el ZnO debido a la naturaleza intrínseca de éste, sin embargo, se puede lograr agregando impurezas pentavalentes como B, Al, Ga, In, logrando un mayor número de electrones que huecos. La impurificación tipo *p* se logra añadiendo una impureza trivalente generando más huecos que electrones, sin embargo, es más difícil de desarrollar debido a la presencia de muchos efectos de destrucción de huecos tales como efecto de autocompensación, niveles profundos de aceptores y baja solubilidad de contaminantes aceptores, etc. [41] La impurificación con aceptores de ZnO se puede lograr utilizando elementos como N, P, As, etc. De acuerdo con muchos autores, As y P no contribuyen significativamente a la impurificación de tipo *p*, ya que forman aceptores profundos y el N es el candidato más adecuado para producir niveles de aceptores superficiales en el ZnO [42].

2.5.1 Impurificación con N

Mediante la impurificación con átomos no metálicos como el Nitrógeno (N) y el Azufre (S), se ha buscado reducir la banda prohibida, para extender la capacidad de absorción de algunos semiconductores como el TiO₂, SnO₂ y ZnO a la región de la energía visible, siendo el método más efectivo el de sustitución por nitrógeno[43].

Por otro lado, la impurificación con plasma de nitrógeno está mostrando ser un método muy efectivo, ya que, controlando el tiempo de exposición, se puede regular el porcentaje de nitrógeno introducido en los compuestos como lo muestra Wang y colaboradores, quienes dependiendo del tiempo de exposición al plasma, obtienen un porcentaje de nitrógeno que oscila entre 0.11 y 1.35%, mejorando la actividad electrocatalítica de su material [44].

2.6 Lignina

La lignina es uno de los biopolímeros más abundantes en las plantas y junto con la celulosa y la hemicelulosa conforma la pared celular de las mismas en una disposición regulada a nivel nanoestructural, dando como resultado redes de lignina-hidratos de carbono. La composición o distribución de los tres componentes en esas redes varía dependiendo del tipo de planta. En el caso de la composición de la madera, los intervalos más comúnmente encontrados son: Celulosa: 38-50%; Hemicelulosa: 23-32% y Lignina: 15-25% [45].

instrumentos pueden operar con ampliaciones que se ajustan fácilmente de 10 a más de 300,000X. El MEB no solo produce información topográfica como lo hacen los microscopios ópticos, sino que también proporciona información sobre la composición química cerca de la superficie.

En un MEB típico, una fuente de electrones se enfoca en un haz, con un tamaño aproximado de 5 nm y con energía que varía desde unos cientos de eV hasta 50 KeV que se incide y penetra sobre la superficie de la muestra mediante bobinas de deflexión. A medida que los electrones golpean y penetran en la superficie, se producen varias interacciones que resultan en la emisión de electrones y fotones de la muestra, y las imágenes MEB se producen al recolectar los electrones emitidos en un tubo de rayos catódicos [24].

Para el análisis, se trabajó en un microscopio electrónico JSM-7600F JEOL FESEM, con condiciones de trabajo de 20 KeV y 10^{-6} Torr.

- Difracción de rayos X (DRX)

Es una técnica utilizada para abordar los problemas relacionados con la estructura cristalina de los sólidos, incluidos las constantes y geometría de la red, identificación de materiales desconocidos, orientación de monocristales, orientación preferencial de policristales, defectos, tensiones, etc. En DRX, un rayo colimado de rayos X, con una longitud de onda que varía de 0.7 a 2 Å, incide en una muestra y es difractado por las fases cristalinas de la muestra de acuerdo con la ley de Bragg:

$$\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

Permitiendo así determinar la existencia de diferentes estructuras y fases en una muestra, basada en su comportamiento característico bajo la radiación de rayos X, así como los cambios en el tamaño de cristal en los principales planos cristalográficos. DRX no es destructivo y no requiere una preparación de muestras elaborada, lo que explica el amplio uso de la técnica en la caracterización de materiales [24].

El análisis de difracción de rayos X (DRX) se realizó en un equipo de difracción de rayos X Siemens-D 500, $\text{CuK}\alpha = 1.54 \text{ \AA}$, a 34 kV y 25 mA, con un tamaño de paso de 0.02° en un intervalo de $20\text{-}70^\circ$ (2θ).

- Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La técnica es el resultado de irradiar una muestra con rayos X, posteriormente, se generan fotoelectrones a partir de la superficie del material. La energía de los fotoelectrones es dependiente de la configuración electrónica y química de los átomos presentes en la superficie. Esto permite obtener los llamados corrimientos químicos, que en un espectro XPS común se observan como picos a una determinada posición.

XPS es una técnica de análisis químico superficial virtualmente aplicable a todas aquellas muestras estables en condiciones de Ultra Alto Vacío (UAV), debido a que los rayos X incidentes normalmente no degradan las superficies de las muestras. Es esencial en la determinación de la composición química, tanto desde el punto de vista cualitativo como cuantitativo de la superficie de diferentes materiales.

El análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) se realizó en un equipo K-alpha Thermo Scientific, teniendo como fuente de rayos X un monocromador de Al-K α con un área de análisis de 400 μm^2 .

- Espectroscopía UV-Vis en forma de reflectancia difusa

Se trata de una técnica basada en el estudio del comportamiento de las ondas del campo electromagnético que son emitidas, absorbidas, reflectadas o refractadas por un cuerpo sólido, líquido o gas. Todo cuerpo que sea sometido a efectos de radiación, como un haz de luz, experimenta un fenómeno de reflexión y absorción de energía, la cual, se manifiesta en forma de ondas electromagnéticas que pueden ser medidas y analizadas en función de su amplitud y longitud, principalmente.

La iluminación de la muestra debida a una radiación incidente ocasiona una iluminación difusa de la muestra. Dicha luz incidente, es parcialmente absorbida y dispersada. La radiación dispersada es colectada en una esfera de integración (cuya función es medir la reflectancia integral total de la superficie analizada) y desviada hacía un detector. Tanto la absorción y reflexión de energía de una molécula, son controladas por características químicas y físicas de la misma. Por lo tanto, cada molécula diferente, posee un espectro de absorción y emisión de energía específico.

Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro AvaSpec-2048 equipado con una esfera de integración (Mod ISP-50-8-R-GT) utilizando una lámpara de deuterio-halógeno (Modelo Avalight DH-S-BAL).

- Fotoluminiscencia

Es una técnica que consiste en incidir sobre una muestra un haz de luz monocromático, este es absorbido por activadores (centros luminiscentes) excitando estados electrónicos seguido de la disipación en forma de radiación visible durante el proceso de desexcitación electrónica. En dependencia de la energía incidente, es posible activar un mecanismo u otro de fotoluminiscencia.

Las mediciones de fotoluminiscencia se realizaron en un espectrofluorómetro equipado con un monocromador Horiba iHR-320; las muestras se excitaron mediante un láser de He-Cd a 325 nm.

- Espectroscopía Raman

Es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir no es destructiva.

El análisis de espectroscopía Raman se realizó utilizando un equipo Witec Alpha-300, empleando una fuente de luz láser a 633 nm, y la detección se realizó con un detector CCD refrigerado eléctricamente.

Capítulo 3: Metodología

En la fabricación de películas delgadas, es esencial realizar una limpieza adecuada de la superficie, ya que la producción, confiabilidad y rendimiento son críticamente afectados por la presencia de contaminantes y partículas sobre la superficie del sustrato. El objetivo principal de la limpieza es la remoción de los contaminantes. Las soluciones acuosas para la limpieza son las más utilizadas debido a las ventajas que presentan frente a otros métodos alternativos [10].

Los sustratos que se utilizarán son silicio monocristalino (100) y vidrio. El procedimiento que se seguirá para la limpieza de cada sustrato consistirá en:

- Silicio

Los pasos de limpieza para las obleas de silicio se dividirán en cuatro etapas principales con lavados intermedios de agua desionizada (AD) en vibrador ultrasónico como se muestra en la Tabla 2:

Tabla 2. Lavados para sustrato de silicio.

Reactivos	Relación	Temperatura	Tiempo
1) H ₂ SO ₄ + H ₂ O	4:1	Ambiente	10 min
2) HF + AD	1%:99%	Ambiente	30-60 s
3) NH ₄ OH + H ₂ O ₂ + H ₂ O	1:1:5	75-80 °C	10 min
4) HCl + H ₂ O ₂ + H ₂ O	1:1:5	75-80 °C	10 min

Los objetivos de limpieza de cada etapa serán:

- 1) Remover todos los compuestos orgánicos que se encuentren en la superficie.
- 2) Remoción de la formación de óxidos.
- 3) Retirar una porción de orgánicos y regenerar el óxido nativo.
- 4) Remover cationes metálicos y cationes alcalinos.

- Vidrio

Las etapas de limpieza para los sustratos de vidrio se dividirán en dos, cada una con pasos intermedios de enjuague con agua desionizada en ultrasonido como se muestra en la Tabla 3:

Tabla 3. Lavados para sustrato de vidrio.

Reactivo	Temperatura	Tiempo
1) Acetona	Ambiente	10 min
2) Alcohol Isopropílico	Ambiente	10 min

Una vez terminada la etapa de limpieza los sustratos serán secados con N₂ gaseoso a baja presión[25].

3.1 Depósito atómico de capas

La síntesis de ZnO mediante el método de ALD normalmente se logra combinando dietilzinc con un reactivo como vapor de agua, ozono o plasma de oxígeno [47]. En el presente trabajo, se desea obtener una película de ZnO sobre sustratos de silicio (100) y vidrio, que se usará como semilla para el crecimiento y obtención de nanobarras de ZnO. Los compuestos empleados como precursores para la obtención de este óxido serán como precursor del zinc el reactante organometálico dietilzinc (DEZn), y para el O, agua como precursor.

Los depósitos de material se realizarán en un reactor de ALD “Thin Film System TFS 200 Beneq reactor” (Atomic Layer Deposition System), con un flujo de 20 sccm (centímetro cúbico por minuto estándar) como gas inerte de acarreo de precursores, este flujo también se conserva para la purga de los materiales que no reaccionaron. El vacío que se usará dentro de la cámara del reactor será de aproximadamente 9.8×10^{-4} atm. La temperatura dentro de la cámara del reactor será de 190° C. El tiempo de exposición de los precursores será de 30 ms para el DEZn y de 30 ms para el agua, seguidos de 500 ms de tiempo de purga.

Para dar inicio al ciclo de ALD se comenzará con el precursor de H₂O con la finalidad de estabilizar la superficie con especies OH y así garantizar tener sitios reactivos para colocar

el Zn. La saturación efectiva de la superficie determinará el crecimiento ideal de la primer monocapa. La quimisorción del H₂O en el sustrato de silicio dará lugar a la funcionalización de la superficie con OH, generando como subproducto la liberación de hidrógeno en forma gaseosa. Expuesto el primer precursor se purgará la cámara de reacción para evitar reacciones en fase gaseosa [25].

Posteriormente se procederá a la exposición del segundo precursor; el DEZn se libera de uno de sus radicales etilos para unirse al oxígeno de la superficie y de esta manera se produzca una capa de oxígeno unida a otra capa de zinc. Expuesto el segundo precursor se purga la cámara de reacción para evitar reacciones en fase gaseosa.

El último ciclo de ALD deberá terminar con la exposición de H₂O esto para propiciar las condiciones adecuadas de crecimiento por el método hidrotérmico, las superficies terminadas en átomos de O son más propensas a formar grupos OH [48].

3.2 Crecimiento por el método hidrotérmico

Una vez obtenida la semilla de ZnO, depositada por ALD, la síntesis de las nanoestructuras se realizará por medio del método hidrotérmico asistido por calentamiento de microondas. Para la preparación de las nanobarras de ZnO se utilizó una solución madre que consistió en:

1. Preparar 20 mL de una solución 0.1M de la sal precursora de ZnO. (Acetato y Nitrato de Zinc).
2. Preparar 20 mL de una solución 0.1 M de hexametiltetraamina y agitar durante 10 min en el ultrasonido.
3. Mezclar las dos soluciones y agitar durante 5 min en un sistema de ultrasonido.

Terminada la etapa de mezclado de las sales precursoras, se colocaron en el vial del reactor de microondas. Previamente estaban colocados dentro los sustratos con semilla donde se crecerán las barras.

Para la síntesis de las nanobarras de ZnO se utilizó un reactor de microondas Synthos 3000 de la marca Anton Paar, a una temperatura de 120° C y 1.42 atm con una potencia de trabajo de 600 W. La reacción se llevó a cabo durante 60 min con una rampa de calentamiento de 5° C/min. Posterior al crecimiento vía microondas los recubrimientos

obtenidos se colocaron en una estufa de secado a 60° C durante 12 h, para retirar el exceso de humedad.

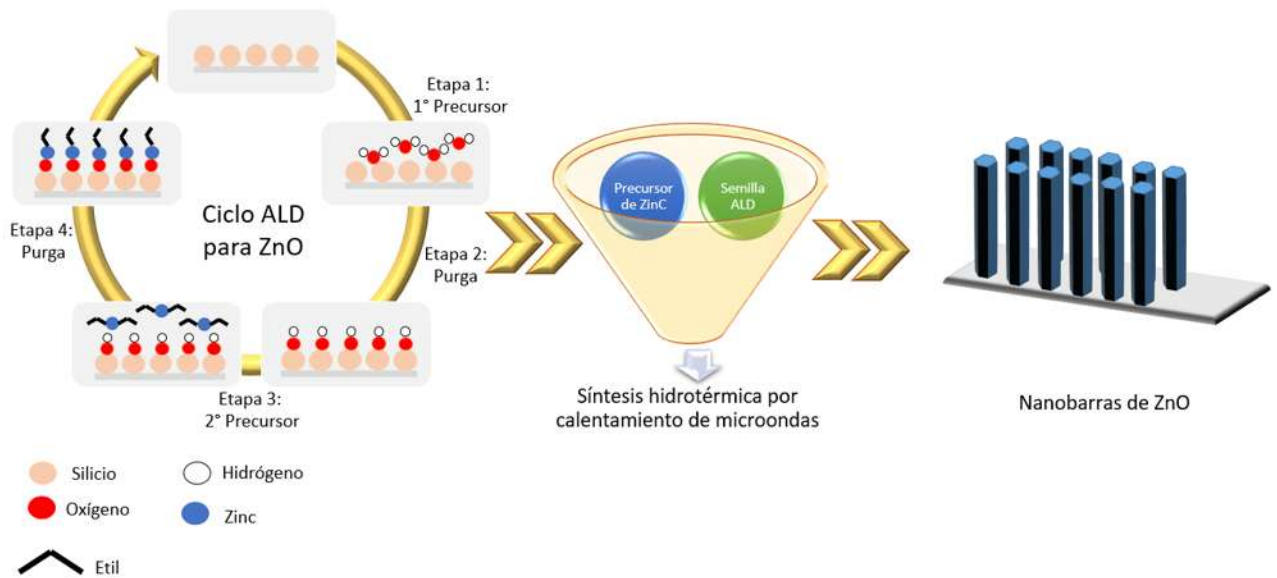


Figura 7. Síntesis de nanobarras de ZnO.

3.3 Impurificación mediante el plasma de nitrógeno

La impurificación de las películas se realizó con un sistema de descarga para producir un plasma de nitrógeno. El conjunto experimental consistió en una pequeña cámara de vidrio de Pyrex de 2 pulgadas de diámetro. En la parte superior del electrodo inferior se introdujo la película de ZnO. Primeramente, se llevó el sistema a una presión de 4.2×10^{-1} Torr, utilizando una estación de bombeo (Edwards, Mod. E2m0.7). Después, se introdujo el gas nitrógeno como gas hasta alcanzar una presión de 3×10^{-1} Torr. En una segunda etapa, se generó el plasma, con el propósito de introducir nitrógeno en la estructura de la película de ZnO, utilizando un generador de energía de RF Advanced Energy Cesar (1.2 KW y 13.6 MHz). La potencia de RF utilizada fue de 100 W y el tiempo de exposición de 1 h.



Figura 8. Reactor de descarga de plasma de N_2 .

3.4 Evaluación de la actividad fotocatalítica

Las pruebas de actividad fotocatalítica se realizaron utilizando una solución de lignina con una concentración inicial de 5 ppm. Posteriormente, las películas se sumergieron en el reactor que contenía la solución de lignina. Las fuentes de irradiación utilizadas fueron una lámpara de mercurio que funciona a 117 V (Model Science source #16880) para irradiación con energía UV y una lámpara de halógeno que funciona a 12 V y 50 W para irradiación con energía visible. En primer lugar, la solución se dejó en la oscuridad durante 20 minutos, para asegurar el proceso de adsorción/desorción entre la superficie de la película y la lignina. Después de eso, la solución que contenía las películas fue expuesta a una irradiación de energía UV o energía visible durante 90 min. Las medidas de absorbancia se tomaron cada 5 min.

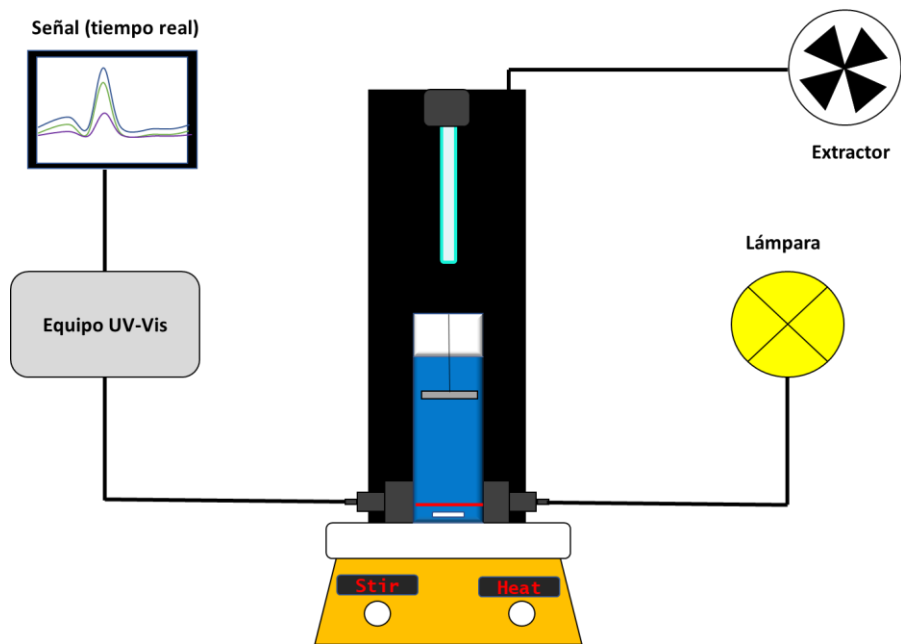


Figura 9. Esquema del sistema de fotodegradación.

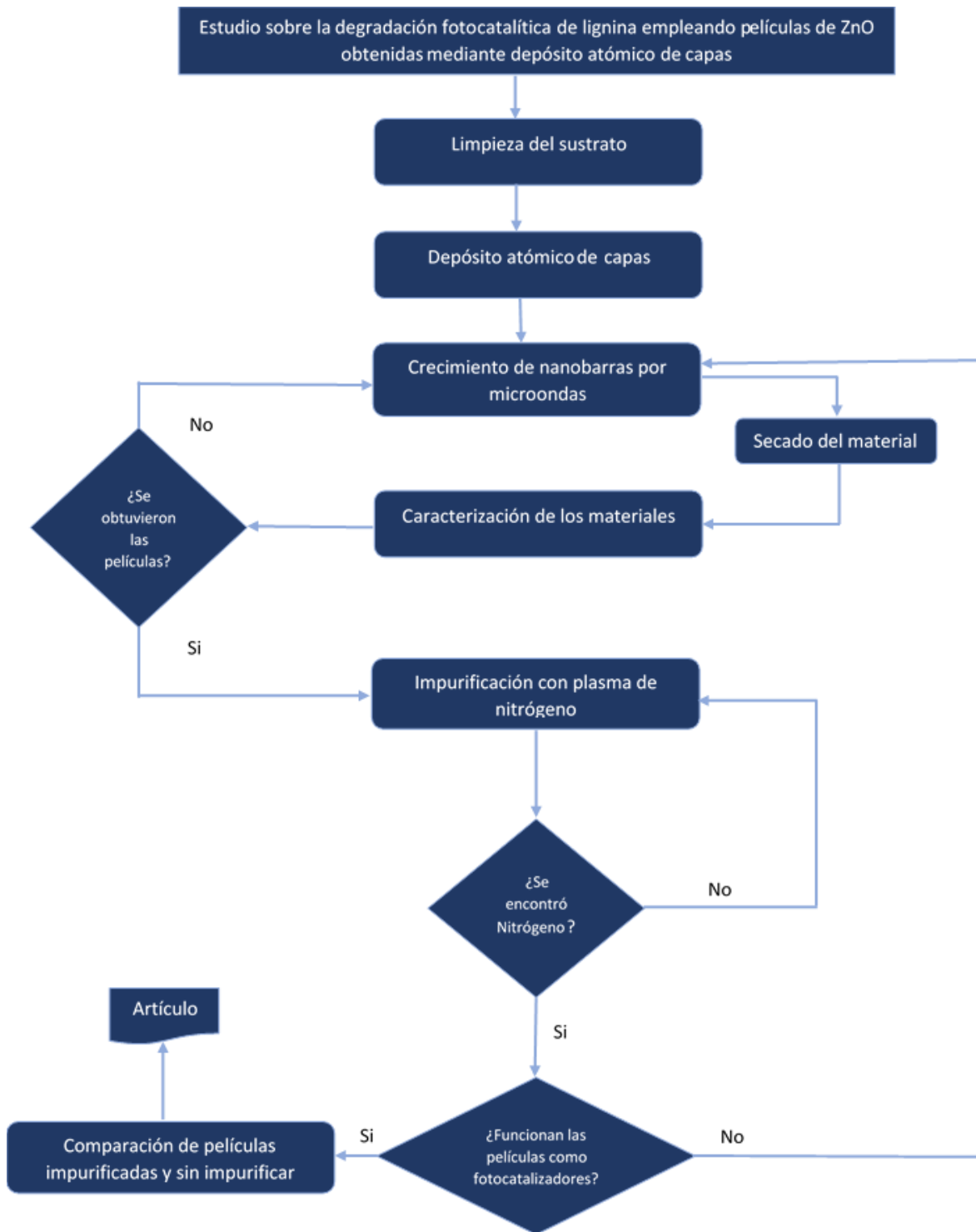


Figura 10. Diagrama de flujo representativo de la síntesis de películas delgadas.

Capítulo 4: Resultados

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos en la investigación, los cuales se dividirán en dos partes: caracterización de las películas y pruebas fotocatalíticas. Para agilizar la lectura se utilizarán acrónimos para designar las películas de la siguiente manera: semilla de ZnO/Silicio (SeSi), semilla de ZnO/Vidrio (SeVi), a su vez, para el crecimiento de las nanobarras se emplearon dos precursores de ZnO (acetato y nitrato de zinc), teniendo así, para los crecimientos en silicio utilizando como precursor acetato de zinc (SiAZ) y nitrato de zinc (SiNZ); mientras que para los crecimientos en vidrio utilizando como precursor acetato de zinc (ViAZ) y nitrato de zinc (ViNZ). Además, las películas impurificadas mediante el sistema de plasma de nitrógeno se denotaron como SiAZN, SiNZN, ViAZN y ViNZN, respectivamente.

4.1 Caracterización de las películas

A continuación, se presentan los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas empleadas para caracterizar las películas sintetizadas.

4.1.1 Microscopia electrónica de barrido

En las Figuras 11 y 12 se presentan las micrografías de la semilla de ZnO obtenida por la técnica de ALD. Las condiciones de crecimiento de esta semilla fueron 30 milisegundos de exposición de precursor y 600 ciclos con una velocidad de crecimiento de 0.208 nm/ciclo. El depósito de las películas de ALD sobre los sustratos se realizó a 190° C alcanzando un espesor final de aproximadamente 125 nm. Se puede observar una alta densidad de cristales con un recubrimiento muy homogéneo en la superficie del sustrato.

En la superficie de los sustratos tanto del silicio (Figura 11) como del vidrio (Figura 12) se observa el crecimiento de nanocristales esféricos, así como de nanocristales anisotrópicos (forma de arroz). Las dimensiones de los nanocristales anisotrópicos son de aproximadamente 40 nm de largo x 20 nm de ancho en el silicio y 50 nm de largo x 25 nm ancho en el vidrio, mientras que el diámetro de los nanocristales esféricos es de aproximadamente 25 nm.

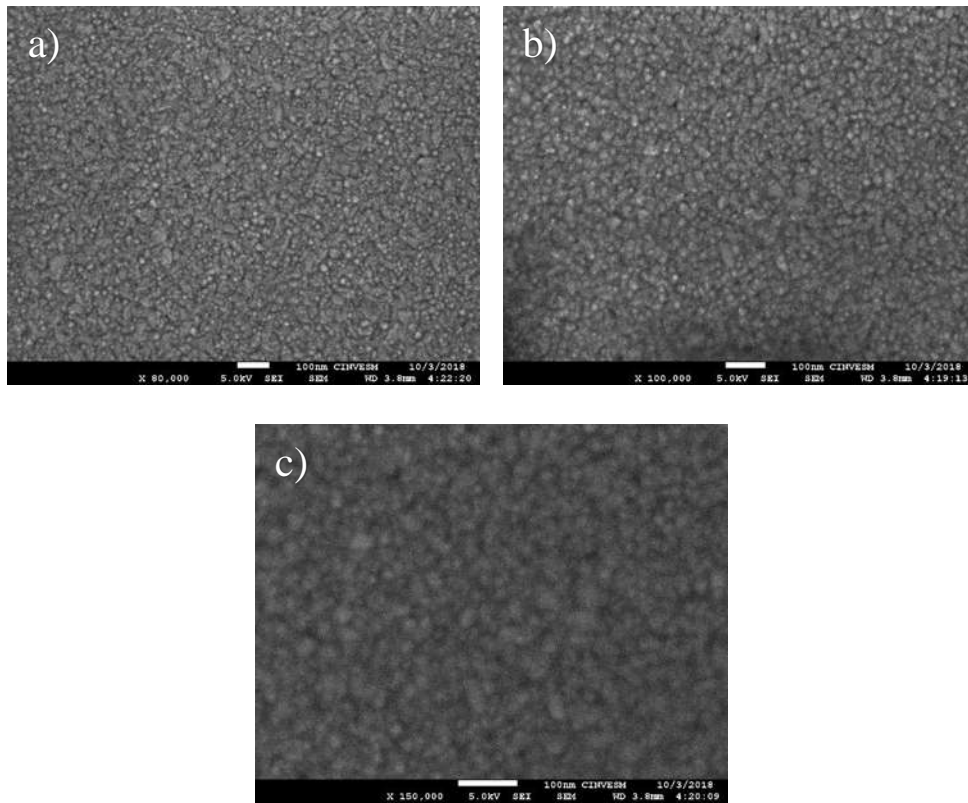


Figura 11. Imágenes SEM de SeSi a) 80000X, b) 100000X y c) 150000X.

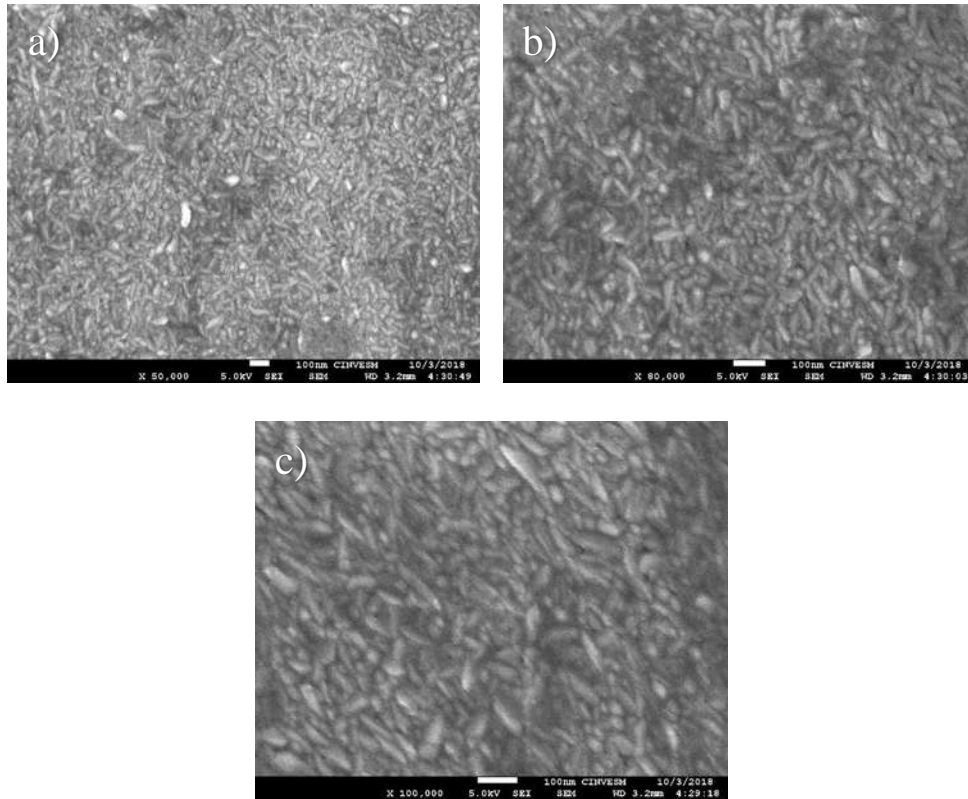


Figura 12. Imágenes SEM de SeVi a) 50000X, b) 80000X y c) 100000X.

En las figuras 13 y 14 se muestran las nanobarras obtenidas mediante el crecimiento hidrotérmico empleando como sustrato silicio monocristalino (100), cuando se usó como precursor el acetato de zinc (Figura 13), la superficie presenta un recubrimiento homogéneo de nanobarras hexagonales con terminación en tapas planas con un diámetro de entre 60-120 nm, apreciando una alta densidad de crecimiento de forma epitaxial.

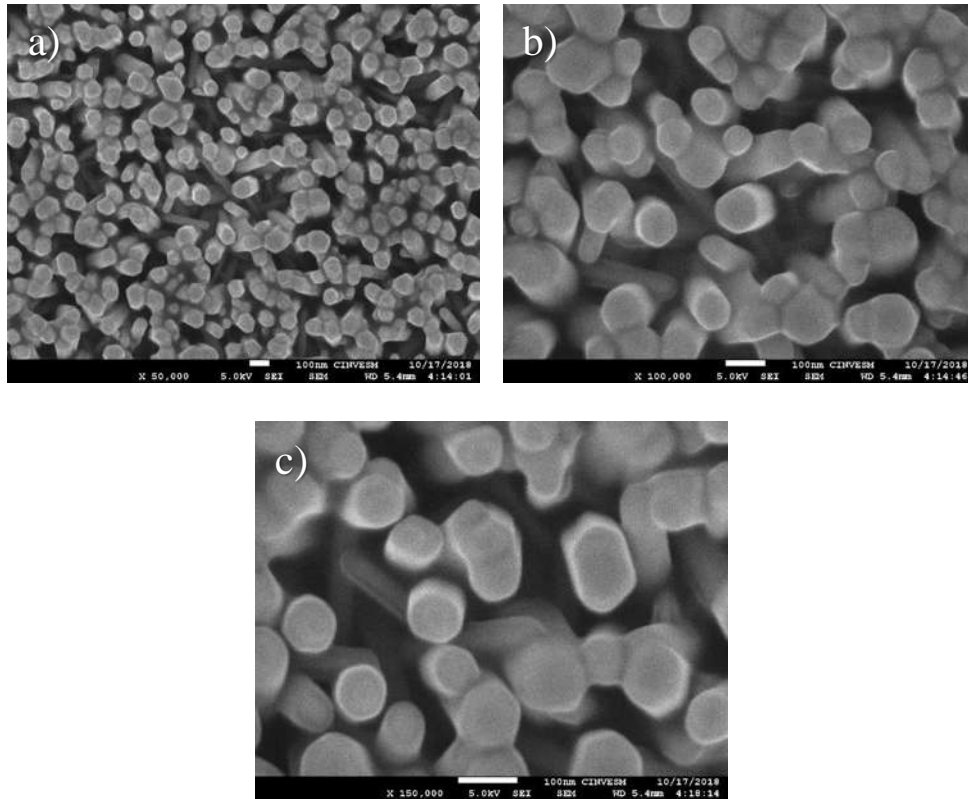


Figura 13. Imágenes SEM de SiAZ a) 50000X, b) 100000X y c) 150000X.

Por otro lado, el crecimiento hidrotérmico sobre silicio empleando como precursor el nitrato de zinc (Figura 14) muestra no contar con un recubrimiento homogéneo en toda la superficie exponiendo áreas sin cubrir, además presenta zonas donde se observan estructuras de entre 50-100 nm donde su aglomeración no permite el desarrollo de la estructura hexagonal completamente, mientras en otras zonas se aprecian estructuras pequeñas de entre 20-40 nm con una estructura hexagonal con tapas planas.



Figura 14. Imágenes SEM de SiNz a) 50000X, b) 100000X y c) 200000X

En las figuras 15 y 16 se muestran las nanobarras después de ser expuestas al tratamiento con plasma de nitrógeno empleando como sustrato silicio monocristalino (100), en la película SiAZN (Figura 15), se aprecia que la superficie sigue presentando un recubrimiento homogéneo, no obstante, la potencia en la descarga de plasma ocasiono una erosión en la estructura deteriorando principalmente la terminación hexagonal de las nanobarras, sin embargo, estas siguen presentando una alta densidad de crecimiento de forma epitaxial.

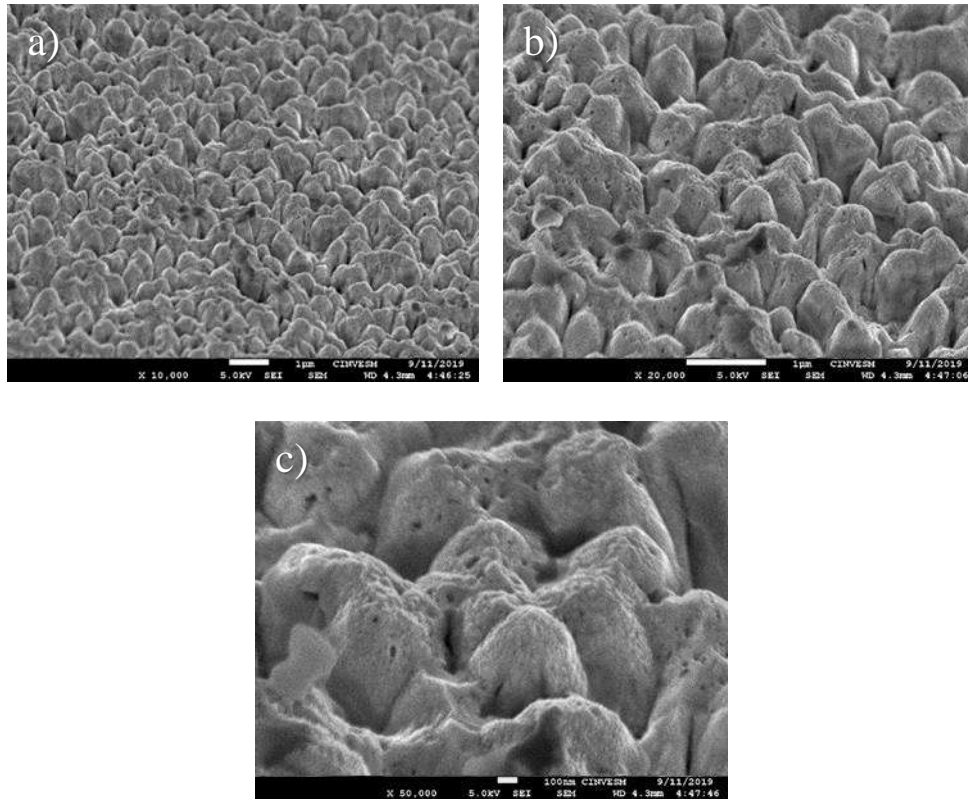


Figura 15. Imágenes SEM de SiAZN a) 50000X, b) 100000X y c) 150000X.

Por otro lado, en la película SiNZN (Figura 16) se observa que la descarga de plasma tuvo una mayor erosión en las nanobarras, así mismo, se observan abrasiones en ciertas zonas debidas a la potencia de descarga empleada. En esta película la erosión de las estructuras fue mucho mayor que la mostrada en la película SiAZN, ya que no se distinguen estructuras definidas, sino aglomeraciones amorfas, no obstante, el recubrimiento permanece homogéneo en la superficie del sustrato.

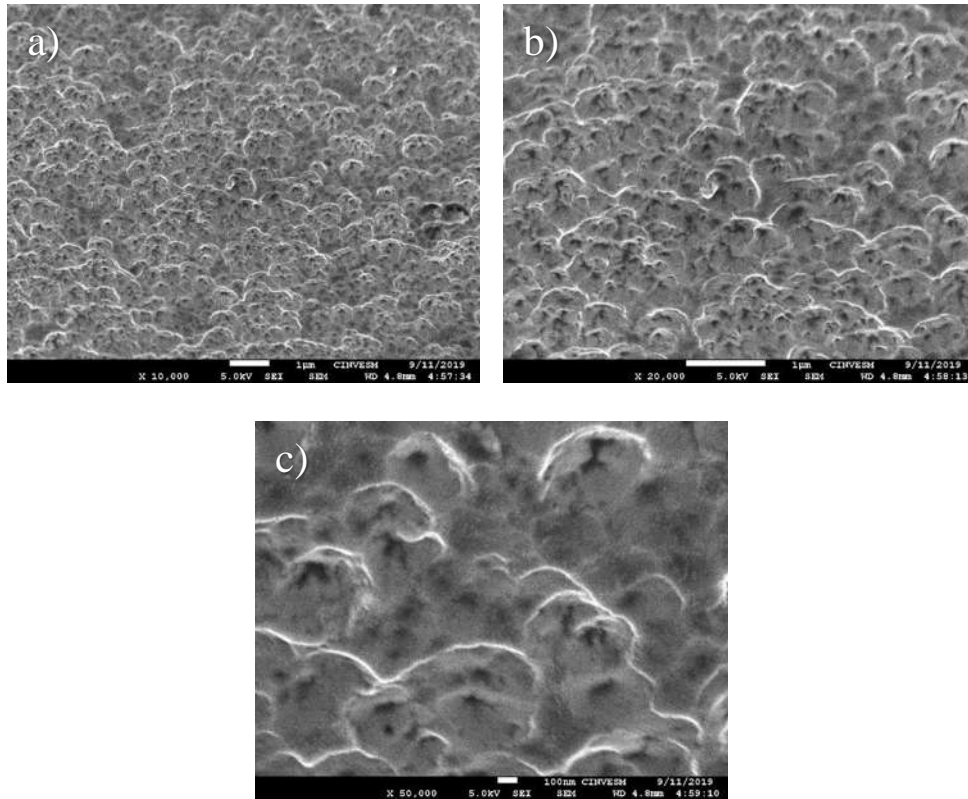


Figura 16. Imágenes SEM de SiNZN a) 10000X, b) 20000X y c) 50000X.

Las nanobarras obtenidas mediante el crecimiento hidrotérmico empleando como sustrato vidrio se presentan en las figuras 17 y 18, el uso del acetato de zinc (Figura 17) como precursor, provee en el sustrato un recubrimiento homogéneo, así como, una alta densidad de crecimiento epitaxial. No obstante, se aprecian pocas barras con estructura hexagonal, los diámetros de las estructuras oscilan entre 80-300 nm, siendo las de mayor diámetro las más definidas, pudiendo indicar un crecimiento coalescente entre ellas.

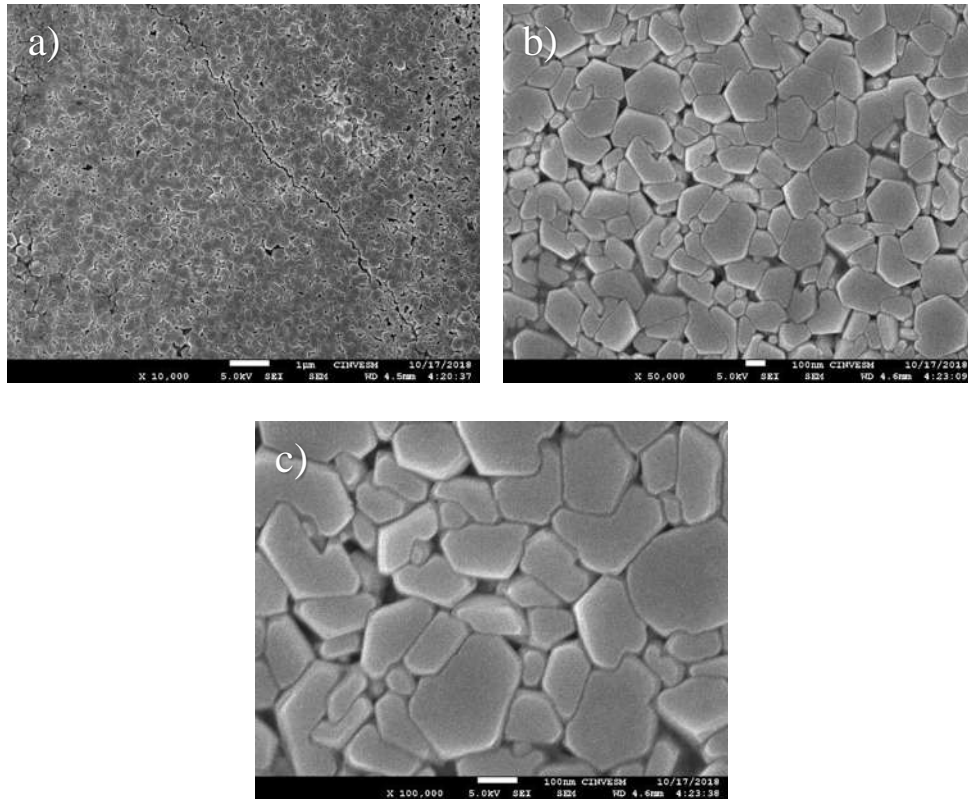


Figura 17. Imágenes SEM de ViAZ a) 10000X, b) 50000X y c) 100000X.

El crecimiento de las nanobarras sobre vidrio cuando el precursor es nitrato de zinc (Figura 18), presenta un recubrimiento homogéneo en la superficie, pero presenta una mediana densidad de crecimiento en forma epitaxial, las nanobarras cuentan con una estructura hexagonal con terminación en tapas con diámetros de entre 50-100 nm. Se puede apreciar una influencia clara de los precursores en las dimensiones de las nanobarras ya que, tanto en el silicio como en el vidrio, el acetato de zinc desarrolla nanobarras con un diámetro mayor respecto a las obtenidas con el nitrato de zinc.

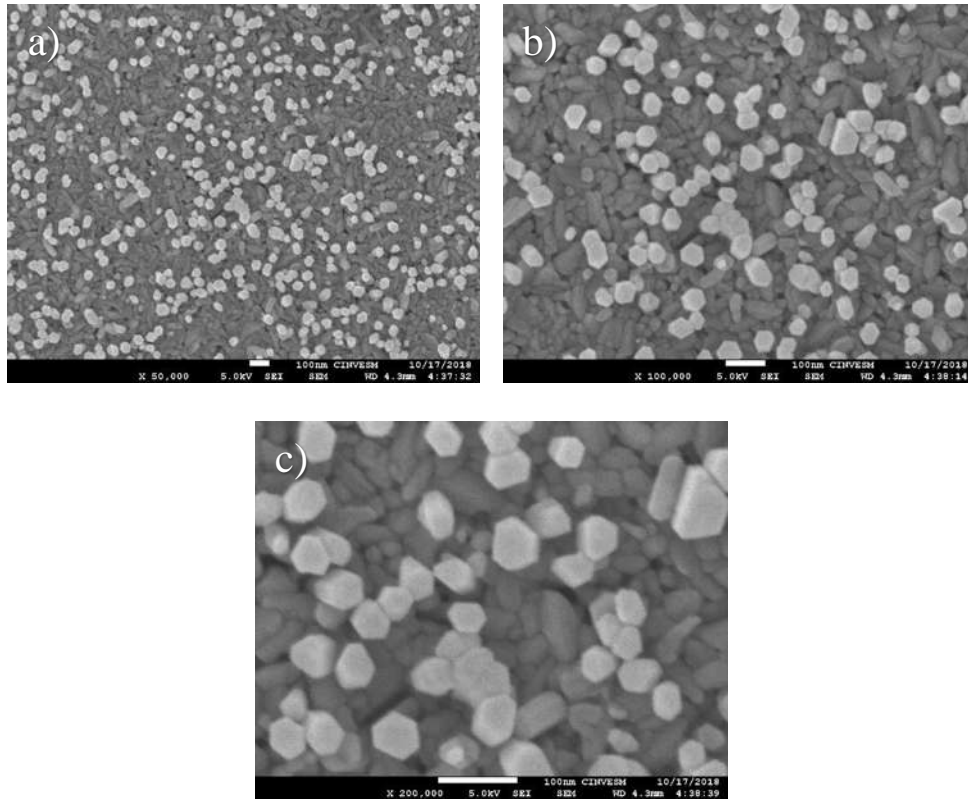


Figura 18. Imágenes SEM de ViNZ a) 50000X, b) 100000X y c) 200000X.

En las figuras 19 y 20 se muestra las nanobarras después de ser expuestas al tratamiento con plasma de nitrógeno empleando como sustrato vidrio, en la película ViAZN (Figura 19), se aprecia que la superficie sigue presentando un recubrimiento homogéneo de nanobarras hexagonales; contrario a lo sucedido en los crecimientos sobre silicio, la potencia de descarga no afecto de igual manera la estructura de las nanobarras, sin embargo, se observa en la tapas de las nanobarras pequeños cúmulos de aproximadamente 10 nm de diámetro, lo cual puede ser indicativo de principios de erosión debido a la potencia de descarga.

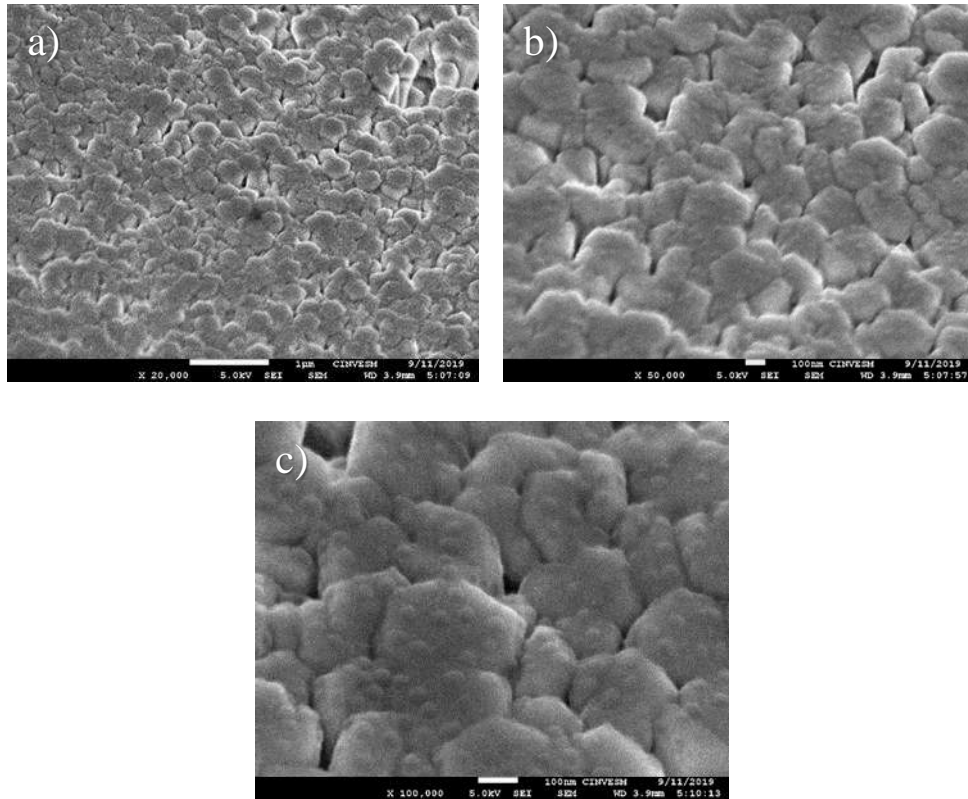


Figura 19. Imágenes SEM de ViAZN a) 20000X, b) 50000X y c) 100000X.

Por otro lado, en la película ViNZN (Figura 20) se observa que la descarga de plasma al igual que en la película ViAZN no presentó un proceso de erosión tan marcado como sucedió en las películas sobre silicio, además, se observa que el recubrimiento sigue siendo homogéneo en la superficie del sustrato, presentado las nanobarras un crecimiento epitaxial. No obstante, las terminaciones de estas nanobarras presentan una forma cupular, diferente a la presentada en las nanobarras antes del tratamiento con plasma (Figura 19), esto debido a una posible erosión de estas nanoestructuras por la potencia de descarga.

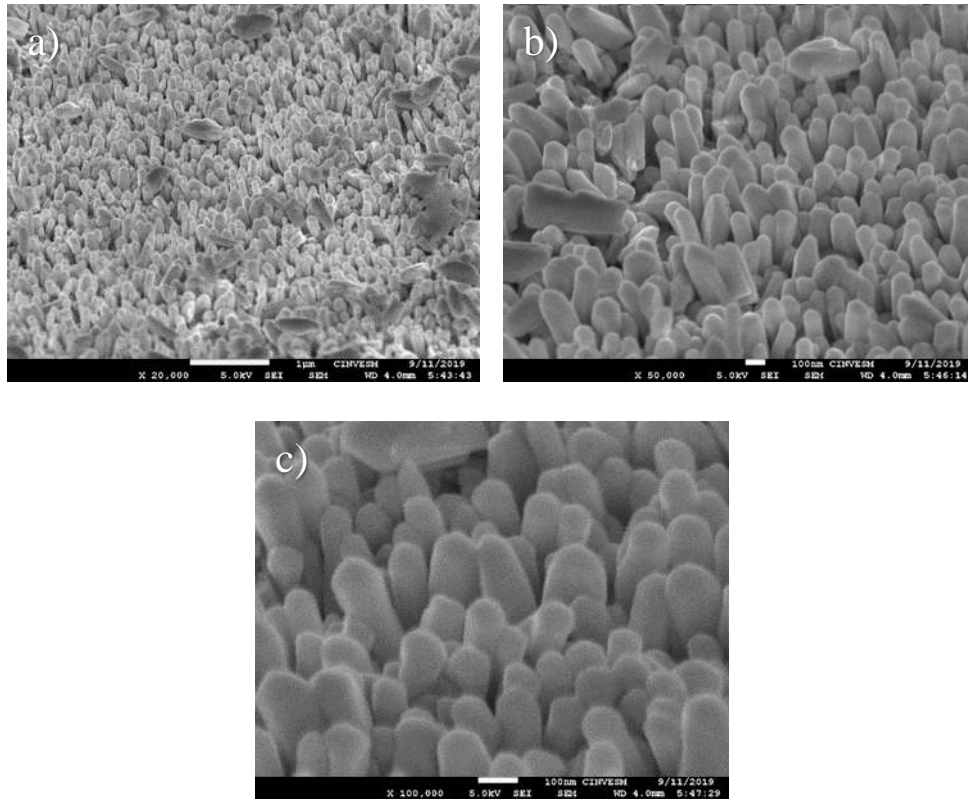


Figura 20. Imágenes SEM de ViNZN a) 20000X, b) 50000X y c) 100000X.

También se realizó un análisis de energía dispersa (EDS) que nos permitió identificar los elementos que conforman nuestras películas, ya que, cada elemento posee una longitud de onda característica y puede ser identificado por ella. En la Figura 21, se presenta un ejemplo de este análisis, mostrando los picos de los elementos en los siguientes valores de energía respectivamente, 0.392 keV para el nitrógeno, 0.523 KeV para el oxígeno y 1.1 KeV para el zinc.

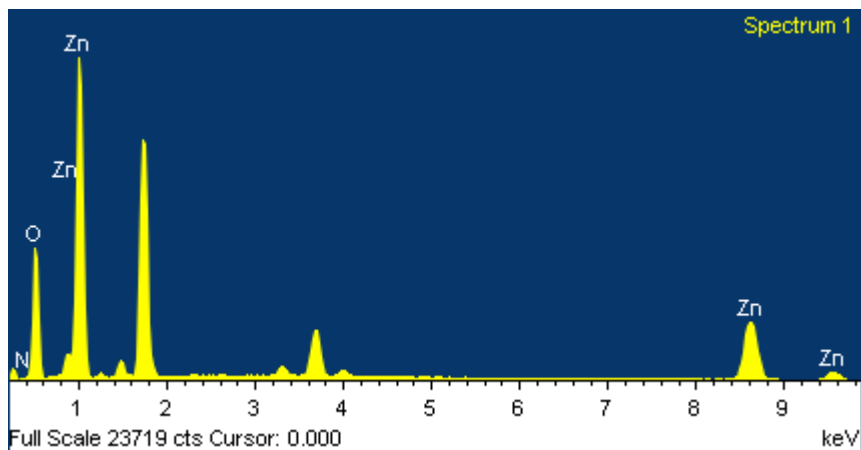


Figura 21. Análisis químico de EDS de ViNZN.

El porcentaje en peso y atómico de las películas obtenidos por el análisis EDS se presenta en la Tablas 4 y 5.

Tabla 4. Análisis EDS de películas de ZnO crecidas sobre silicio.

Elemento	SeSi		SiAZ		SiNZ		SiAZN		SiNZN	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
	Peso	Atómico	Peso	Atómico	Peso	Atómico	Peso	Atómico	Peso	Atómico
Zn K	46.24	17.39	55.53	23.41	43.22	15.70	62.67	28.97	43.22	15.62
O K	57.73	82.61	44.47	76.59	56.58	84.30	35.38	66.82	54.19	80.01
N K	-	-	-	-	-	-	1.95	4.21	2.59	4.37

Tabla 5. Análisis EDS de películas de ZnO crecidas sobre vidrio.

Elemento	SeVi		ViAZ		ViNZ		ViAZN		ViNZN	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
	Peso	Atómico	Peso	Atómico	Peso	Atómico	Peso	Atómico	Peso	Atómico
Zn K	29.17	9.16	67.61	33.82	27.04	8.42	63.21	29.50	44.97	16.58
O K	70.83	90.84	32.39	66.18	72.92	91.58	35.49	67.67	52.71	79.42
N K	-	-	-	-	-	-	1.30	2.83	2.32	3.99

4.1.2 Difracción de Rayos X

En la Figura 22, se observan los patrones de difracción tanto de la semilla ZnO, las nanobarras de ZnO, como de las nanobarras de ZnO tratadas con plasma de nitrógeno, empleando silicio como sustrato, en un intervalo de 20-70° encontrando picos a 31.69°, 34.35°, 36.17°, 56.57° y 62.75° correspondientes a los planos (100), (002), (101), (110) y (103) respectivamente, confirmando la estructura hexagonal tipo wurtzita del ZnO (ICCD 36-1451). Para este sustrato fue necesario hacer la medición mediante la técnica de haz rasante, debido a la interferencia que generaba el haz con el sustrato monocristalino.

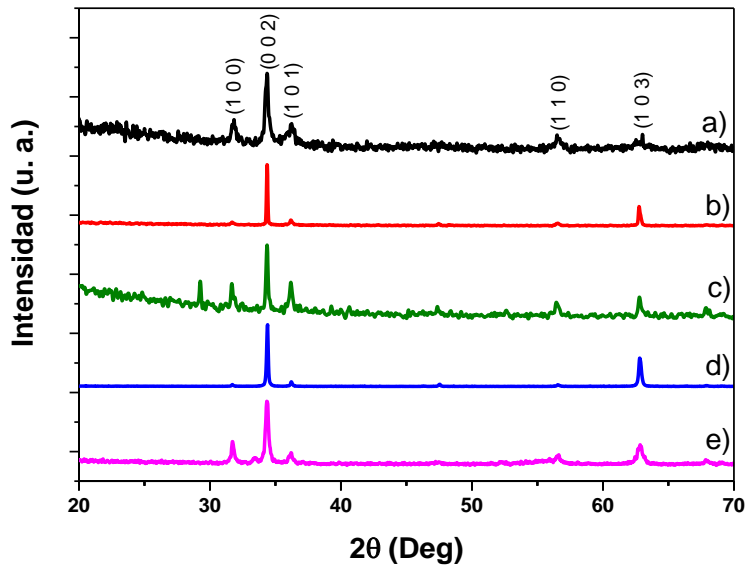


Figura 22. Difractograma de a) SeSi, b) SiNZ y c) SiAZ, d) SiAZN y e) SiNZN.

De igual manera en la figura 23, se observan los difractogramas de la semilla, las nanobarras y las nanobarras tratadas con plasma de nitrógeno crecidas en vidrio, también se empleó un intervalo de análisis de 20-70° encontrando picos a 31.80°, 34.44°, 36.26° y 56.58° correspondientes a los planos (100), (002), (101) y (110) respectivamente, confirmando así la estructura tipo wurtzita del ZnO.

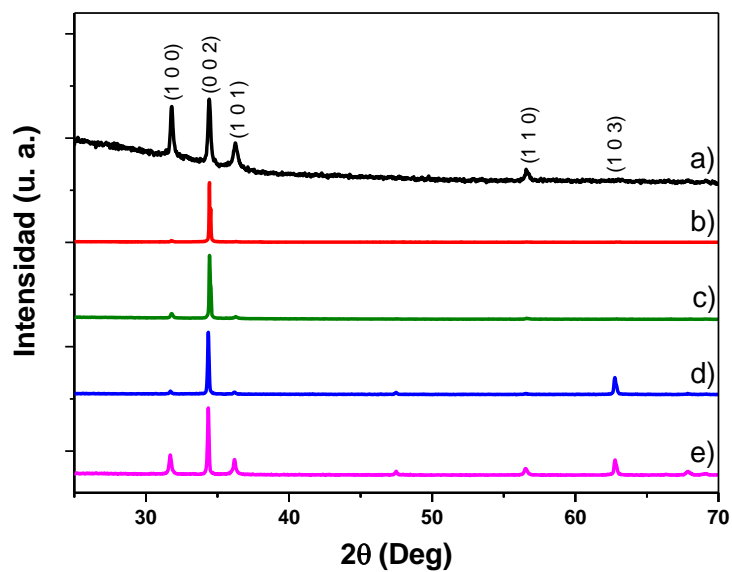


Figura 23. Difractograma de a) SeVi, ViAZ, y c) ViNZ, d) ViAZN y e) ViNZN.

En ambos sustratos (silicio y vidrio) la capa de semilla muestra ser monofásica con un crecimiento preferencial en dirección perpendicular al plano basal. Lo anterior se argumenta con base a la reflexión más intensa (002) de nuestra semilla, mientras que en un material policristalino esta reflexión se da en el plano (101).

Las nanobarras crecidas en ambos sustratos (silicio y vidrio) muestran las reflexiones de la fase hexagonal tipo wurtzita. De igual manera, presentan un crecimiento preferencial en el plano (002). Se puede apreciar que los difractogramas de los crecimientos en vidrio muestran una mayor intensidad en el plano cristalino (002) que los de silicio, siendo esto atribuido al desacople reticular entre la superficie monocristalina del silicio (100) y el plano basal de la wurtzita.

Las nanobarras expuestas al tratamiento con plasma en ambos sustratos (silicio y vidrio) presentan las reflexiones de la fase hexagonal del ZnO, con un crecimiento preferencial en el plano [001], lo que indica que la erosión que se presentó en las películas SiAZN y SiNZN no removió el recubrimiento de ZnO, lo que indica que la descarga de plasma afecta la morfología de las estructuras más no su estructura cristalina.

Para describir la orientación preferencial de las películas de ZnO, se determinó el coeficiente de textura mediante la siguiente ecuación [49]:

$$T_{c(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}}{\left[\frac{1}{n} \sum I_{r(hkl)} \right]} \quad (\text{Ec. 1})$$

donde $T_{c(hkl)}$ es el coeficiente de textura, $I_{(hkl)}$ son las intensidades de difracción medidas, $I_{r(hkl)}$ son las intensidades de DRX de referencia (ICDD 36-1451), medidas a partir de polvo orientado aleatoriamente, y n el número de picos de difracción contemplados. Las Tablas 6 y 7 muestran los coeficientes de textura calculados para las películas de ZnO, considerando los planos cristalinos (100), (002), (101), (110) y (103). La semilla de ZnO obtenida en ambos sustratos muestra un crecimiento preferencial en el plano (002), con un valor de $T_{c(002)}$ de 2.52 y 2.08 para las películas SeSi y SeVi, respectivamente. Demostrando que el silicio proporciona una mejor textura a lo largo de la dirección [001]; Jang *et al.*, [50] reportaron que un alto valor en esta dirección es fundamental para proporcionar una alta calidad en la alineación de las nanobarras, mientras que el tamaño de la semilla influye directamente en el diámetro de las mismas. Comparando los

resultados de $T_{c(002)}$, entre las películas podemos observar que la película ViAZ tiene el mayor valor de $T_{c(002)} = 4.79$. Además, de los resultados presentados en la Tablas 6 y 7 se puede inferir que el acetato de zinc favorece un mayor coeficiente de textura frente al nitrato de zinc. Este fenómeno es observado en ambos sustratos, este comportamiento estimula el crecimiento de nanoestructuras crecidas unidimensionalmente en forma epitaxial, siendo este crecimiento el que presenta mayor actividad fotocatalítica [51]. Por otro lado, aunque la película SeSi presentó un coeficiente de textura mayor, una vez realizados los crecimientos, las películas cultivadas en vidrio fueron las que presentaron mayor crecimiento preferencial. Lo anterior puede deberse a que, en la síntesis hidrotérmica, los diferentes mecanismos de reacción y las condiciones de síntesis pueden generar una variedad de morfologías y orientaciones. Además, otra diferencia es que una vez que las películas fueron sometidas a la descarga de plasma e impurificadas con nitrógeno, presentaron un cambio en su valor de coeficiente de textura. Esta modificación presentó un aumento en las películas crecidas sobre silicio, mientras que las películas crecidas sobre vidrio muestran un decremento. En comparación con las películas sin impurificar, lo anterior se puede atribuir a que las condiciones de descarga de plasma e incorporación de nitrógeno provoca una reorientación en el cristal de las películas.

Tabla 6. Variación del coeficiente de textura de películas de ZnO crecidas sobre silicio.

Muestra	Coeficiente de textura (T_c)				
	(100)	(002)	(101)	(110)	(103)
SeSi	0.91	2.52	0.40	0.55	0.60
SiAZ	0.20	3.46	0.15	0.15	1.02
SiNZ	0.96	2.29	0.50	0.53	0.70
SiAZN	0.09	3.67	0.11	0.32	0.78
SiNZN	0.85	2.74	0.23	0.40	0.75

Tabla 7. Variación del coeficiente de textura de películas de ZnO crecidas sobre vidrio.

Muestra	Coeficiente de textura (T_c)				
	(100)	(002)	(101)	(110)	(103)
SeVi	1.58	2.08	0.48	0.51	0.32
ViAZ	0.12	4.79	0.03	0.02	0.01
ViNZ	0.35	4.38	0.09	0.09	0.06
ViAZN	0.17	3.73	0.06	0.06	0.94
ViNZN	0.76	3.01	0.30	0.27	0.64

El tamaño de cristal de las películas se obtuvo mediante la ecuación de Scherrer[52]:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde $k = 0.94$, $\lambda = 0.15405$ nm, θ es el ángulo en el que se hace la medición, β es el ancho del pico a la mitad de su altura (en radianes) y D es el tamaño del cristal. Los valores para el tamaño de cristal de las películas se presentan en las Tablas 8 y 9.

Otros cálculos mostrados en las tablas anteriormente corresponden a la densidad de dislocación (δ); que cuantifica los defectos en la película, el microestrés de la red (ε); que se relaciona con el desajuste entre la película y el sustrato empleado, los parámetros a y c , usando las posiciones (100) y (002), respectivamente. La relación c/a , el volumen de la celda unitaria (V), el parámetro de relajación interna (u), la longitud del enlace Zn-O (bi), así como, el grado de cristalinidad (X_c); que es la fracción de la fase cristalina en el volumen de la muestra donde β_{002} es el ancho del pico a la mitad de su altura (en grados) en la reflexión (002). Los parámetros anteriormente mencionados fueron calculados de acuerdo a las referencias [42], [53], [54], los valores estimados se presentan en las Tablas 8 y 9.

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{Ec. 3})$$

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (\text{Ec. 4})$$

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta} \quad (\text{Ec. 5})$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (\text{Ec. 6})$$

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (\text{Ec. 7})$$

$$u = \frac{1}{3} \left(\frac{a^2}{c^2} \right) + \frac{1}{4} \quad (\text{Ec. 8})$$

$$b_i = cu \quad (\text{Ec. 9})$$

$$X_c = \left(\frac{0.24}{\beta_{002}} \right)^3 \quad (\text{Ec. 10})$$

Tabla 8. Parámetros estructurales de películas de ZnO crecidas sobre silicio.

Muestra	D (nm)	δ ($\times 10^{15}$ m ²)	ϵ ($\times 10^{-3}$)	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	U	bi (Å)	X _c
SeSi	25.60	1.525	4.10	3.2416	5.2140	1.6084	47.45	0.378	1.975	0.40
SiAZ	68.20	0.021	4.10	3.2556	5.2140	1.6015	47.85	0.379	1.981	7.63
SiNZ	37.89	0.069	4.10	3.2576	5.2140	1.6005	47.91	0.380	1.981	1.30
SiAZN	56.37	0.031	4.10	3.2556	5.2081	1.5997	47.80	0.380	1.980	4.30
SiNZN	28.80	1.204	4.10	3.2536	5.2169	1.6034	47.82	0.379	1.980	0.57

Tabla 9. Parámetros estructurales de películas de ZnO crecidas sobre vidrio.

Muestra	D (nm)	δ ($\times 10^{15}$ m ²)	ϵ ($\times 10^{-3}$)	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	U	bi (Å)	X _c
SeVi	23.64	1.788	4.11	3.2448	5.2043	1.6038	47.45	0.379	1.975	0.31
ViAZ	127.36	0.006	4.11	3.2468	5.2013	1.6019	47.48	0.379	1.975	49.64
ViNZ	56.57	0.031	4.11	3.2448	5.2013	1.6029	47.42	0.379	1.975	4.35
ViAZN	70.76	0.019	4.10	3.2536	5.2140	1.6025	47.80	0.379	1.980	8.52
ViNZN	67.54	0.021	4.10	3.2556	5.2140	1.6015	47.85	0.379	1.981	7.41

Se puede observar que ambas semillas presentan un valor similar en su tamaño de cristal de aproximadamente 25 nm. Por otro lado, una vez realizado el crecimiento hidrotérmico de las nanobarras su tamaño de cristal aumenta respecto al valor de las semillas, se aprecia también que el acetato de zinc propicia un mayor tamaño de cristal y un mayor grado de cristalinidad a las nanoestructuras de ZnO comparado con el nitrato de zinc. En ese sentido, aunque el tamaño de cristal de la semilla es un poco menor en el sustrato de vidrio, las nanoestructuras crecidas sobre vidrio presentan mayor tamaño de cristal y grado de cristalinidad respecto a las nanoestructuras crecidas sobre el sustrato de silicio, siendo la película ViAZ la que mayores valores presenta $D = 127.36$ nm y $X_c = 49.64$.

Por otro lado, se puede observar una disminución en el tamaño de cristal de las películas de ZnO impurificadas, esta deterioración en su cristalinidad podría deberse a los defectos y desordenes causados por la impurificación con nitrógeno [42]; lo que ocasiona en estas películas una alta densidad de dislocación, un bajo grado de cristalinidad así como un aumento en sus parámetros de red y volumen de celda unitaria comparadas con las películas sin impurificar. También, se puede ver que el valor de la relación c/a es casi constante y guarda una buena correlación con el valor estándar para el ZnO (1.60) [54].

Por último, la elongación del enlace comparado con el valor ideal (1.93 Å), así como, el cambio en el parámetro de relajación interno (0.375) sugiere que los átomos en las películas delgadas fueron desplazados de su configuración ideal. Por lo tanto, se concluye que el acetato de zinc es más apropiado para producir nanobarras de ZnO con alta calidad cristalina.

4.1.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

En esta sección, se presentan los resultados de los análisis hechos por la técnica de XPS, para establecer los elementos presentes en las películas, así como sus estados de oxidación. En la Figura 24, se presenta la energía de enlace correspondiente a los picos principales para el O y Zn de la semilla y los crecimientos en silicio, así como los picos principales para el N, O y Zn para los crecimientos tratados con el plasma de nitrógeno, además de un pico de C1s (286.08 eV) que es tomado como pico de referencia. Las películas presentan un pico de O1s a 531.08 eV, y dos picos localizados a 1022.08 eV y 1046.08 eV Zn2p_{3/2} y Zn2p_{5/2} respectivamente, valores similares a los reportados en la literatura [17]. Además, las películas sometidas al tratamiento con plasma presentan un pico de N1s en aproximadamente 400 eV [55].

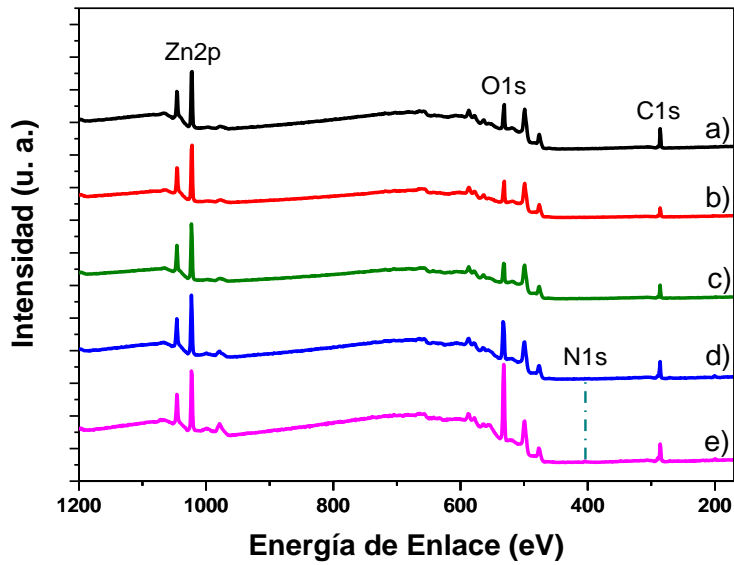


Figura 24. Análisis XPS de a) SeSi, b) SiAZ, c) SiNZ, d) SiAZN y e) SiNZN.

En la Figura 25, se muestran los espectros de alta resolución para el Zn2p correspondientes a las películas impurificadas y sin impurificar crecidas sobre silicio. Es posible observar un ligero desplazamiento en la energía de enlace del Zn2p_{3/2} y Zn2p_{1/2} con respecto al valor de la semilla de ZnO. Este cambio puede atribuirse a la incorporación de nitrógeno en la estructura del ZnO, siendo la película SiNZN la que presenta un mayor cambio en la energía de enlace [56]. En ese sentido, el incremento en la energía del Zn²⁺ podría deberse a que los átomos de nitrógeno también pueden ocupar las vacancias de oxígeno en las películas delgadas de ZnO [57].

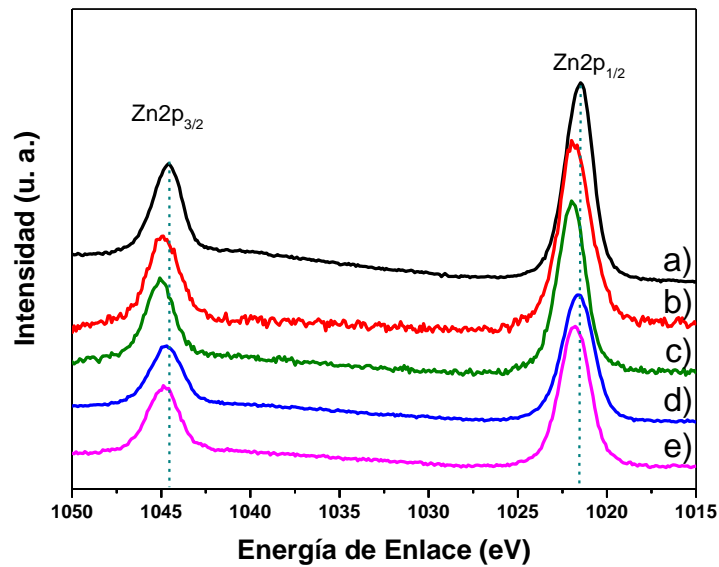


Figura 25. Espectro XPS de alta resolución de Zn2p de a) SeSi, b) SiAZ, c) SiNZ, d) SiAZN y e) SiNZN.

Por otro lado, los espectros de alta resolución para el O1s para las películas delgadas crecidas sobre silicio muestran dos picos principales uno de 529.91-530.38 eV correspondiente a iones O^{2-} en la estructura del ZnO [58], y otro de 531.03-531.79 eV que pueden atribuirse a vacancias de oxígeno o defectos (regiones deficientes de oxígeno) [59] o también relacionarse a energías de enlace relacionadas O-H y O_2 adsorbido en la superficie de las películas de ZnO [60]. Además, se puede observar que comparadas con las películas sin impurificar las películas impurificadas muestran un aumento en la concentración de iones O^{2-} relacionadas con defectos o vacancias, mientras se aprecia una clara disminución en la concentración de O^{2-} en la red del ZnO (Figura 26).

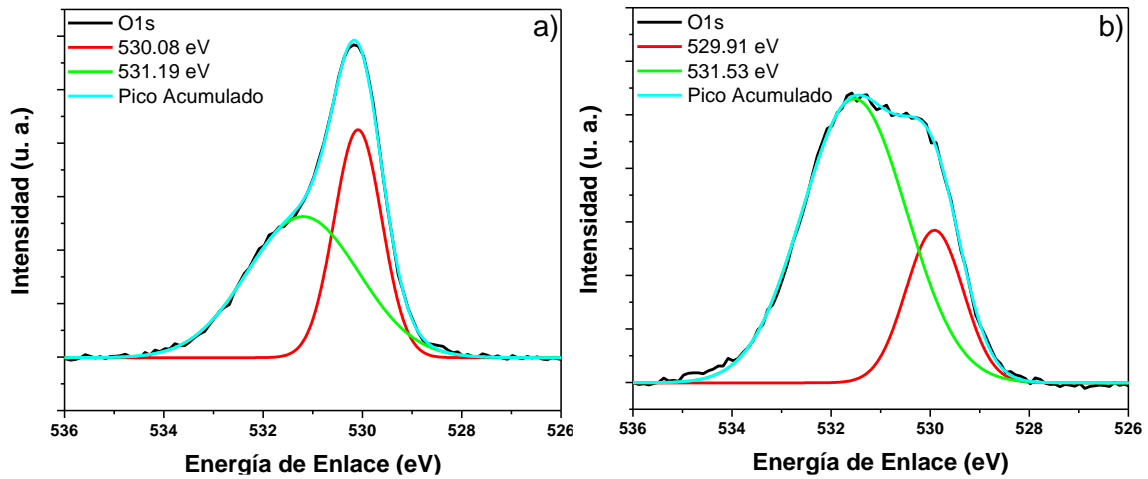


Figura 26. Espectro XPS de alta resolución de O1s de a) SiAZ y b) SiAZN.

En la figura 27 (a) se presentan el espectro XPS de alta resolución para el N1s de la película SiAZN; para identificar las especies de nitrógeno presentes en la película, se realizó una deconvolución al pico detectando así tres señales. La primera se detectó a 395.80 eV que puede atribuirse a la incorporación de N en la estructura del ZnO (enlace N-Zn). La segunda señal a 398.78 eV relacionada al enlace N-O lo que implica que el nitrógeno se incorpora como NO [61], y la tercera a 403.18 eV la cual se puede atribuir a N₂ (enlace N-N) formado por recombinación de átomos de N o por adsorción directa de radicales N₂⁻ [62]. Así mismo, en la figura 27 (b) se presenta el espectro de alta resolución de N1s para la película de SiNZN, en la cual se detectaron picos a 395.44 eV, 399.29 eV y 403.08 eV.

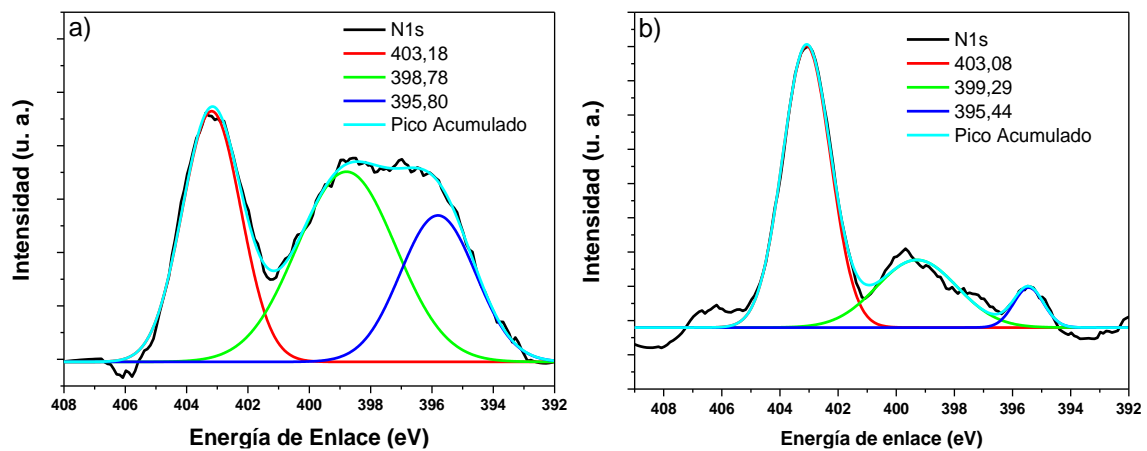


Figura 27. Espectro XPS de alta resolución de N1s de a) SiAZN y b) SiNZN.

La cuantificación de los elementos (% atómico) de las películas impurificadas y sin impurificar crecidas sobre silicio son presentados en la Tabla 10. Para estas películas, la película SiNZN es la que mayor porcentaje atómico de nitrógeno (3.95 % atómico), siendo aproximadamente el doble que la película SiAZN (1.36 % atómico).

Tabla 10. Valores de porcentaje atómico obtenidos mediante análisis XPS para las películas crecidas sobre silicio.

Muestra	Zn	O	N
SeSi	43.09	56.91	-
SiAZ	43.90	56.10	-
SiNZ	44.35	55.65	-
SiAZN	48.52	50.12	1.36
SiNZN	44.77	51.28	3.95

La Figura 28 presenta los enlaces de energía correspondiente a los picos de O y Zn de la semilla y los crecimientos en el vidrio, así como los picos principales para el N, O, y Zn para los crecimientos tratados con el plasma de nitrógeno, los cuales fueron 531.08 eV para el O1s, 1022.08 eV y 1045.08 eV para el Zn2p_{3/2} y Zn2p_{5/2} respectivamente, así como un pico a 285.08 eV correspondiente al C1s usado como referencia. Además, de un pico en 400 eV correspondiente al N1s.

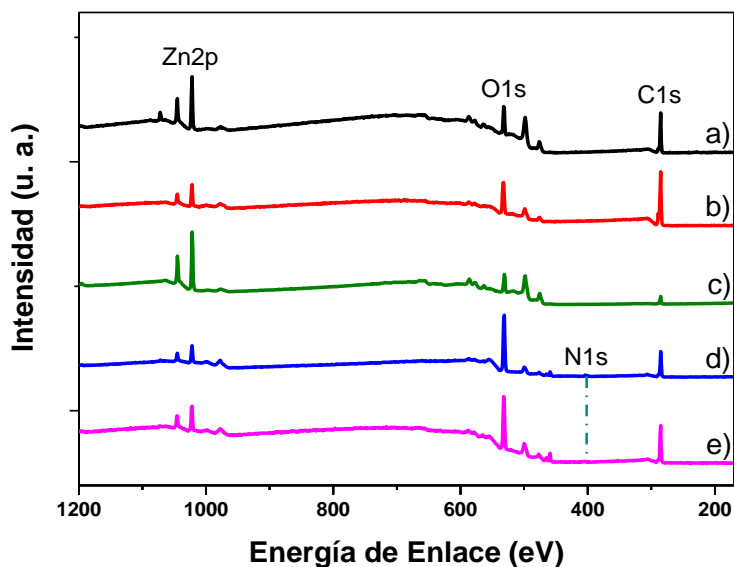


Figura 28. Análisis XPS de a) SeVi, b) ViAZ, c) ViNZ, d) ViAZN y e) ViNZN.

En la Figura 29, se muestran los espectros de alta resolución para el Zn2p correspondientes a las películas impurificadas y sin impurificar crecidas sobre vidrio. Al igual que en las películas crecidas sobre silicio se observó un ligero desplazamiento en la energía de enlace del Zn2p_{3/2} y Zn2p_{1/2} con respecto al valor de la semilla de ZnO; siendo este desplazamiento menor al percibido en las películas crecidas sobre silicio. Siendo para las películas crecidas en vidrio, la película ViAZN la que presenta un mayor cambio en la energía de enlace. De igual manera, el incremento en la energía del Zn²⁺ puede atribuirse a los átomos de nitrógeno ocupando las vacancias de oxígeno en las películas delgadas de ZnO.

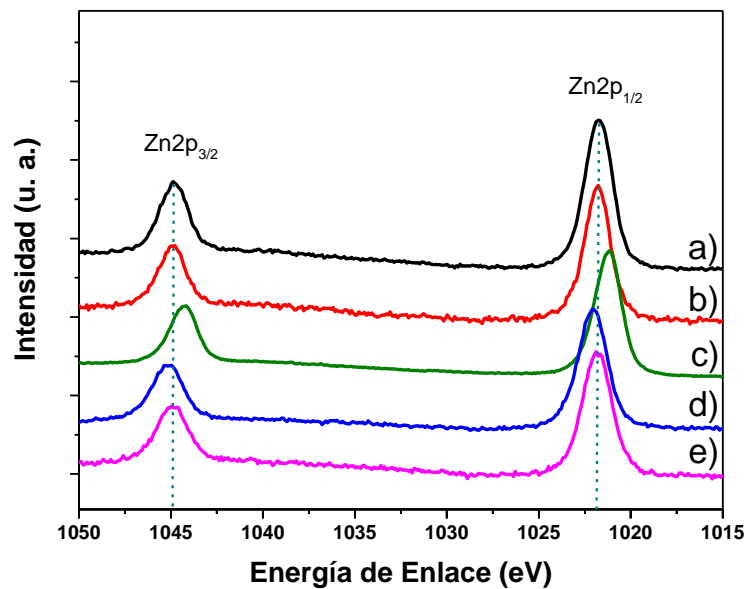


Figura 29. Espectro XPS de alta resolución de Zn2p de a) SeVi, b) ViAZ, c) ViNZ, d) ViAZN y e) ViNZN.

Por otro lado, los espectros de alta resolución para el O1s de las películas delgadas crecidas sobre vidrio, de manera análoga a las películas crecidas sobre silicio muestran dos picos principales uno de 529.88-530.68 eV correspondiente a iones O²⁻ en la estructura del ZnO, y otro de 531.05-531.46 eV que puede atribuirse a vacancias de oxígeno, defectos y O₂ adsorbido en la superficie de las películas de ZnO. Además, también se observó un aumento en la concentración de iones O²⁻ relacionadas con defectos o vacancias, mientras se apreció una clara disminución en la concentración de

O₂- en la red del ZnO (Figura 30), en las películas impurificadas respecto a las películas sin impurificar.

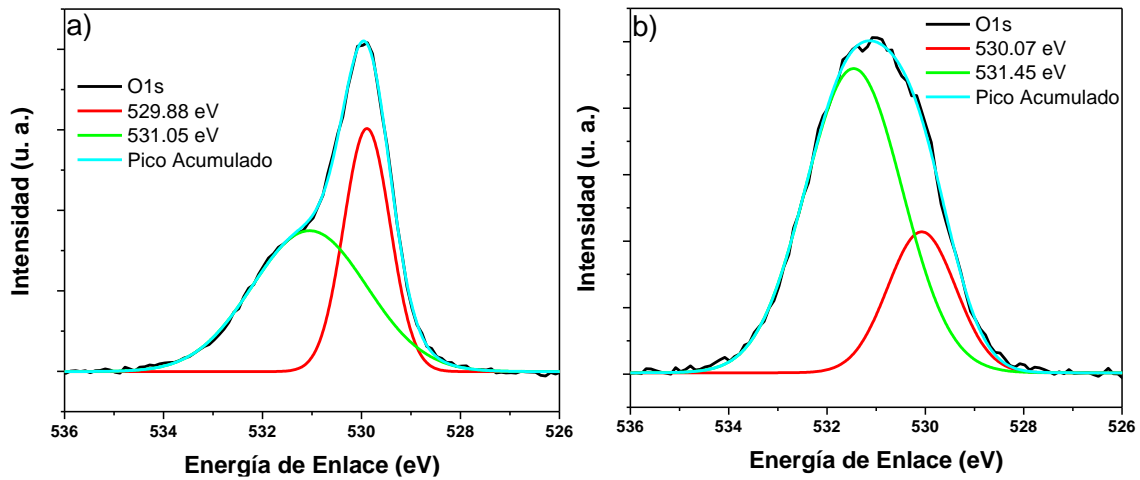


Figura 30. Espectro XPS de alta resolución de O1s de a) ViNZ y b) VINZN.

En la figura 31 (a) se presentan los espectros XPS de alta resolución para el N1s de la película ViAZN identificando tres señales, la primera se detectó a 400.06 eV que puede atribuirse a un enlace N-O lo que sugiere que el nitrógeno se incorpora como NO, la segunda señal a 403.16 eV la cual se puede atribuir a un enlace N-N formado por recombinación de átomos de N o por adsorción directa de radicales N₂⁻ y la tercera a 405.56 eV que puede atribuirse a la incorporación de N en la estructura del ZnO generando un enlace N-Zn [63], [64]. Por otro lado, en la figura 31 (b) se presenta el espectro de alta resolución de N1s para la película de ViNZN, en la cual se detectaron picos a 399.56 eV, 402.90 eV y 405.56 eV.

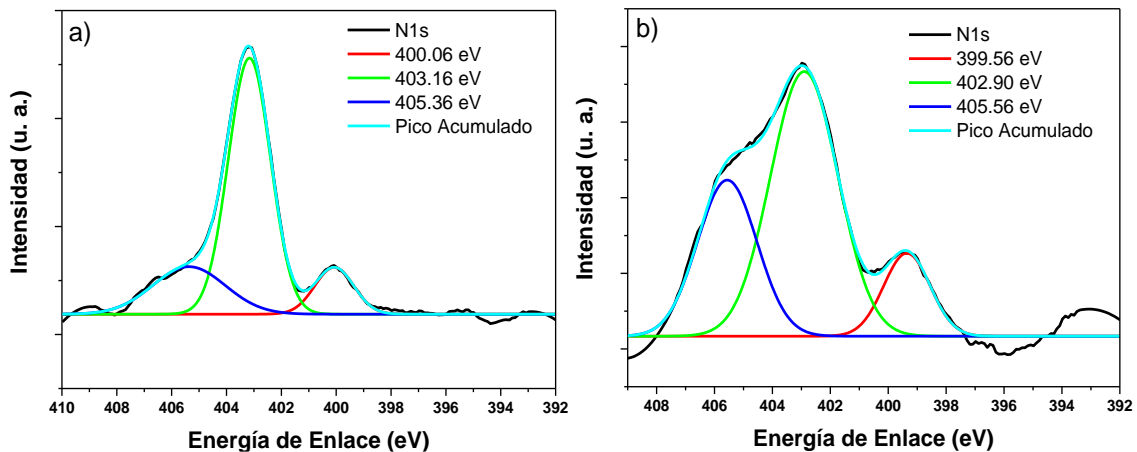


Figura 31. Espectro XPS de alta resolución de N1s de a) ViAZN y b) ViNZN.

La Tabla 11 presenta la cuantificación de los elementos (% atómico) de las películas de ZnO puras e impurificadas crecidas sobre vidrio. De estas películas, en la película ViAZN se detectó un porcentaje atómico de nitrógeno de 4.63 % atómico, mientras la película ViNZN presenta el mayor porcentaje de nitrógeno detectado en todas las películas (10.86 % atómico). De los valores obtenidos en las Tablas 10 y 11, se puede observar que el contenido de nitrógeno introducido en la estructura de las películas de ZnO fue mayor en las nanobarras crecidas sobre vidrio. Además, estas películas también presentan una concentración rica en oxígeno mayor a la mostrada en las nanobarras crecidas sobre silicio.

Con los resultados anteriormente discutidos se demuestra que el procedimiento para incorporar nitrógeno a las películas delgadas de ZnO fue llevado a cabo exitosamente.

Tabla 11. Valores de porcentaje atómico obtenidos mediante análisis XPS para las películas crecidas sobre vidrio.

Muestra	Zn	O	N
SeVi	48.33	51.67	-
ViAZ	46.25	53.75	-
ViNZ	41.20	58.80	-
ViAZN	45.76	49.61	4.63
ViNZN	42.29	46.85	10.86

4.1.4 Espectroscopia por Reflectancia Difusa

La determinación de la banda prohibida de las películas se determinó mediante la conversión de los espectros de reflectancia difusa a sus respectivos espectros de absorbancia, para lo cual se utilizaron las relaciones de Kubelka-Munk y Tauc [65].

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (\text{Ec. 11})$$

Como la función Kubelka-Munk es proporcional al coeficiente de absorción (α), se puede escribir como:

$$F(R) \propto \alpha \propto \frac{(h\nu - E_g)^{\frac{1}{n}}}{h\nu} \quad (\text{Ec. 12})$$

$$(ahv)^n = (hv - E_g) \quad (\text{Ec. 13})$$

Así, reemplazando el coeficiente de absorción α por $F(R)$ en la ecuación de Tauc para semiconductores de banda prohibida directa[66], se tiene que:

$$(F(R)hv)^2 = (hv - E_g) \quad (\text{Ec. 14})$$

Graficando $F(R)hv$ vs hv , y extrapolando la parte lineal de la gráfica a $F(R) = 0$ (Figura 32), obtenemos los valores de bandgap de las películas, los cuales se presentan en las Tablas 12 y 13.

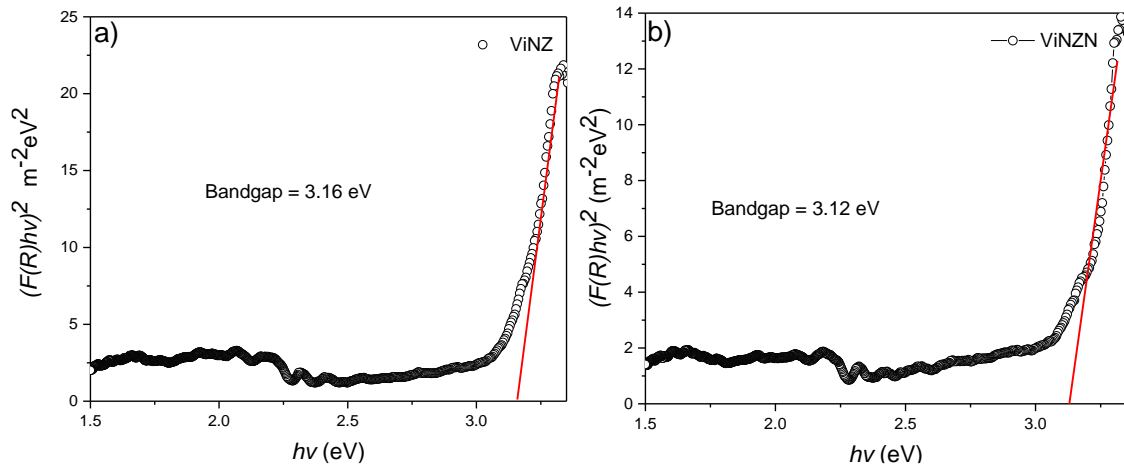


Figura 32. Band Gap de a) ViNZ y b) ViNZN.

Tabla 12. Bandgap de películas de ZnO crecidas en silicio.

Muestra	Bandgap (eV)
SeSi	3.16
SiAZ	3.14
SiNZ	3.12
SiAZN	3.08
SiNZN	3.10

Tabla 13. Bandgap de películas de ZnO crecidas sobre vidrio.

Muestra	Bandgap (eV)
SeVi	3.11
ViAZ	3.12
ViNZ	3.16
ViAZN	3.09
ViNZN	3.12

Los valores de la brecha de energía (bandgap) de las películas sintetizadas se encuentran cercanos a los valores reportados en la literatura para materiales de este tipo [67]. Se puede observar que las películas impurificadas con nitrógeno presentan una disminución en su energía de bandgap comparadas con sus respectivas películas sin impurificar, fenómeno observado con ambos precursores y ambos sustratos. La película SiAZN presento el menor valor de energía de bandgap (3.08 eV). Por lo tanto, el cambio en el bandgap se puede atribuir a la incorporación de N y a los defectos formados en la red de ZnO como resultado de la impurificación con la descarga de plasma de N₂. Esta reducción de energía se produce debido a la incorporación de nitrógeno, que modifica la parte superior de la banda de valencia del ZnO [28], así como a la existencia del enlace Zn-N de menor carácter iónico [8], [68], [69].

4.1.5 Fotoluminiscencia

La Figura 33 presenta los espectros de fotoluminiscencia de las películas de ZnO impurificadas con nitrógeno, cuando son excitadas con 325 nm. Las películas exhiben dos picos de emisión, uno en la región del ultravioleta cercano, designado como pico de emisión de banda cercana (NBE, por sus siglas en inglés) y otra señal más amplia ubicada en la región del verde-amarillo (460-660 nm), relacionada con la emisión de nivel profundo (DLE, por sus siglas en inglés). Además, en la Figura 33 se presenta una vista ampliada de la región visible. La señal NBE de las películas impurificada se ubica en aproximadamente 380 nm, y es relacionada con transiciones de aceptores de electrones libres. De acuerdo con diversos reportes la impurificación con nitrógeno en películas

delgadas de ZnO genera un aumento de aceptores, lo que genera una disminución en el valor de energía de la NBE [70]–[72]. Se puede observar en la Figura 33 (e) que la señal de NBE sufre un ligero desplazamiento que puede atribuirse a la incorporación de diferentes especies N en la matriz del ZnO, lo que puede causar un aumento de emisiones de excitones aceptores; observando que las películas crecidas con nitrato de zinc, presentan una menor señal de NBE comparadas con las películas crecidas con acetato de zinc, fenómeno observado en ambos sustratos.

Narayanan *et al.*, discuten sobre el origen de la DLE y sugieren que su amplitud puede ser ocasionada por una combinación de varias señales de emisión con valores energéticos muy cercanos. Por ejemplo, en el espectro de la película ViAZN (Figura 33c) se pueden observar diferentes señales, que pueden relacionarse a defectos intrínsecos (2.17 a 2.50 eV), zinc y oxígeno intersticial, vacancias de oxígeno, etc. (2.10 a 2.17 eV) [42]. De acuerdo a lo reportado por Naouar *et al.*, valores en aproximadamente 468 nm (2.65 eV) pueden atribuirse a la incorporación de nitrógeno en la estructura de ZnO, [73]. Esta señal está cerca de los valores presentados en la película ViAZN (2.59 o 2.79 eV). Además, los espectros de las películas SiAZN, SiNZN y ViNZN muestran una señal de emisión cercana a los 2.5 eV, que puede estar relacionada con vacancias de oxígeno, generadas por la incorporación de nitrógeno a la estructura de la película. Por otro lado, Lee *et al.*, reportan que señales superiores a 520 nm, atribuidas a un cambio de energía hacia el régimen de emisión del rojo, pueden estar relacionadas con la incorporación de N en la estructura de ZnO [74].

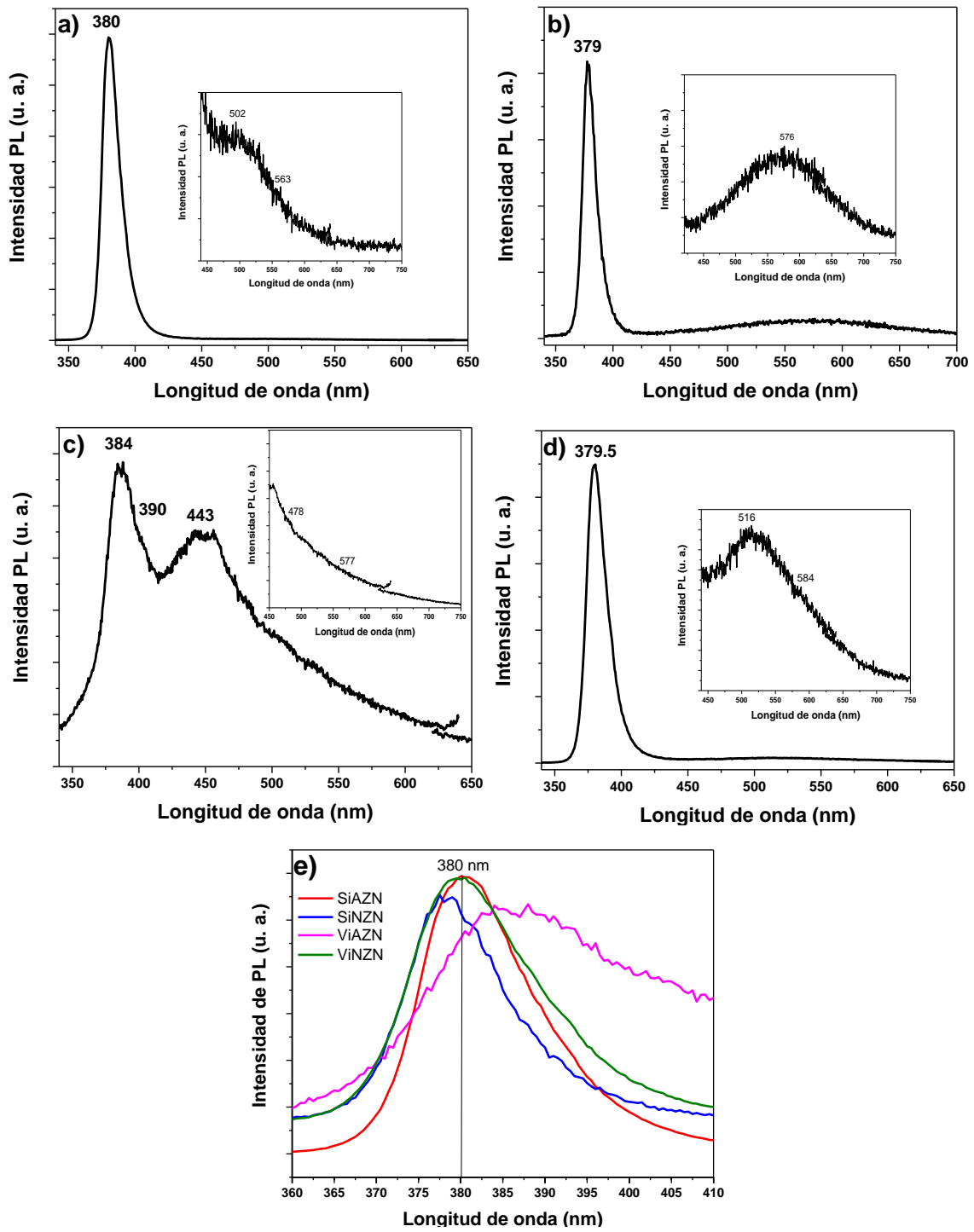


Figura 33. Espectros de fotoluminiscencia de a) SiAZN, (b) SiNZN, (c) ViAZN, (d) ViNZN y (e) señales de NBE de películas delgadas de ZnO impurificadas con N.

4.1.6 Espectroscopia Raman

En la Figura 34, se exhiben los espectros Raman de las películas de ZnO impurificadas y sin impurificar empleando silicio como sustrato, en la literatura se reporta que el ZnO cuenta con dos picos característicos. El primero ubicado en 101 cm^{-1} corresponde al modo E_2^{low} del ZnO, que se atribuye a la vibración de la red de los átomos zinc. El segundo se encuentra a 437 cm^{-1} y corresponde al modo E_2^{high} que está relacionado con la vibración de los átomos de oxígeno y se utiliza para caracterizar la fase wurtzita del ZnO y su tensión [75].

Además, los picos localizados a 330 y 378 cm^{-1} son asignados a los modos E_{2H-2EL} (multifonón) y $A_1(\text{TO})$ del ZnO, respectivamente. Mientras que, el pico localizado a 574 cm^{-1} se atribuye al modo $A_1(\text{LO})$, y el mismo se puede observar cuando el *eje c* del ZnO tipo wurtzita es paralelo a la cara de la muestra [55].

En los espectros Raman se localizaron picos a $99, 303, 333, 381, 437, 520$ y 617 cm^{-1} , demostrando así que el depósito de ZnO se logró exitosamente, al presentarse los modos E_2 (98 y 437 cm^{-1}) considerados la huella digital del ZnO. Por otro lado, en la semilla de ZnO sólo se aprecian picos a $303, 520$ y 617 cm^{-1} , correspondientes a los picos del silicio utilizado como sustrato [67]. Lo anterior, demuestra que el espesor de la película de la semilla fue muy delgado, de manera que la señal del sustrato apantalla la de la película.

Por otro lado, en las películas impurificadas con nitrógeno se localizaron tres picos adicionales a $273, 572$ y 670 cm^{-1} , el pico a 273 cm^{-1} se relaciona con una vibración de átomos de zinc en los cuales sus oxígenos cercanos fueron remplazados por nitrógeno (Zn-N) [8], mientras otro autores también relacionan esa vibración a la localizada en 670 cm^{-1} [55]. Además, la señal localizada en 572 se relaciona al nitrógeno en sitios de oxígeno en la red cristalina del ZnO, así como, un pico en 509 cm^{-1} , pero este pico no se puede visualizar debido al apantallamiento ocasionado por el silicio empleado como sustrato en las películas [76]. Corroborando así, la incorporación de nitrógeno mediante el uso de la técnica de descarga de plasma.

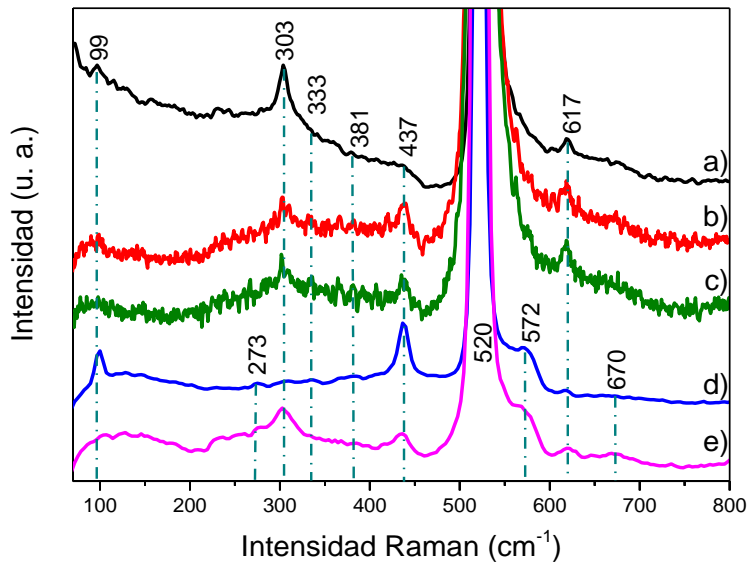


Figura 34. Espectros Raman de a) SeSi, b) SiAZ, c) SiNZ, d) SiAZN y e) SiNZN.

Respecto a los análisis donde se empleó vidrio como sustrato (Figura 35), se observa que el sustrato con la semilla no se obtuvo señal, mientras que en las películas impurificadas y sin impurificar de ZnO se detectaron picos a 100, 334, 438 y 576 cm^{-1} , el 100 cm^{-1} relacionado con en modo E_2^{low} y el de 438 cm^{-1} al modo E_2^{high} como se mencionó anteriormente, mientras que el pico a 576 cm^{-1} está asociado con el modo $E_1\text{LO}$ (longitudinal óptico) [77]. Los espectros Raman muestran que se obtuvo con éxito el depósito de ZnO al presentarse los modos E_2 considerados la huella digital del ZnO.

Caso contrario a las películas impurificadas donde se usó silicio como sustrato, las películas impurificadas crecidas en vidrio no presentan las señales características que se relacionan con la incorporación de nitrógeno en la estructura del ZnO. Esto posiblemente se deba a una interacción con el sustrato que no hace activos estos modos para el análisis Raman. No obstante, se sabe que las estructuras contienen nitrógeno como lo demuestra el análisis XPS.

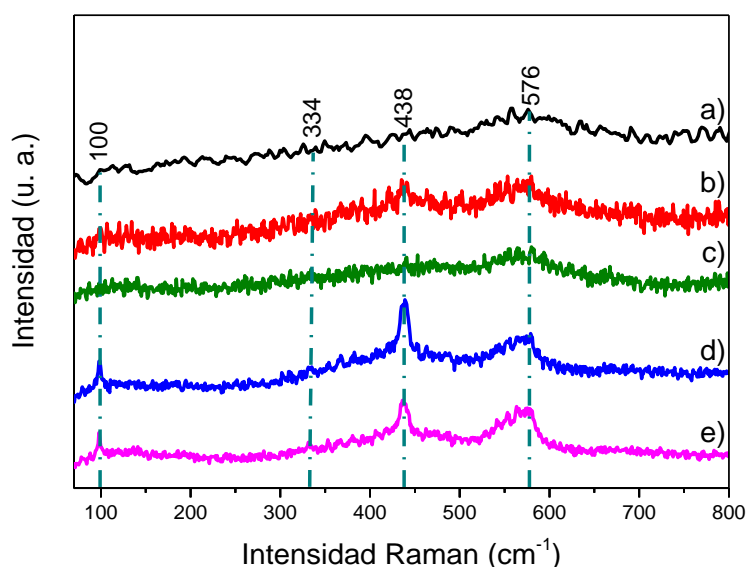


Figura 35. Espectro Raman de a) SeVi, b) ViAZ, c) ViNZ, d) ViAZN y e) ViZN.

4.2 Estudios de fotodegradación

Los estudios de degradación fotocatalítica se realizaron empleando la lignina como molécula de prueba. La concentración de la solución de lignina fue de 5 ppm, para lo cual primeramente se preparó una solución de 40 ppm y de ahí se diluyó a 5 ppm. La solución de 40 ppm se preparó agregando 0.02 g de lignina a una solución 0.05M de NaOH (15 ml). Posteriormente, se aforó hasta un volumen de 500 ml con agua desionizada. La solución se llevó hasta un pH de 8 ajustando con H₂SO₄ 0.05M o NaOH 0.5M, de acuerdo con la referencia [78]. Una vez obtenida la solución de lignina a 5 ppm se colocó en ella la película delgada de ZnO correspondiente (0.5 × 0.5 cm). Posteriormente, la solución se agitó en la obscuridad durante 20 min para equilibrar el proceso de adsorción-desorción. Las pruebas de actividad fotocatalítica de las películas de ZnO impurificadas y sin impurificar se evaluaron midiendo la fotodegradación de la lignina *versus* el tiempo de irradiación con energía UV y energía visible, como se discutió anteriormente. Las pruebas de fotólisis indicaron que la irradiación con energía UV degradaba el 2.89% de la lignina, mientras que la irradiación con energía visible degradaba el 4.63% de la lignina, por lo que la degradación de la lignina se puede atribuir a la actividad fotocatalítica de las películas de ZnO. La Figura 36 muestra la relación de concentración (C/C₀) para determinar el grado de degradación de la lignina obtenida bajo irradiación de

energía UV después de 90 min de reacción. Las películas SeSi y SeVi alcanzaron una degradación de lignina de 7.25 % y 5.15 % respectivamente. Por otro lado, se observó un aumento en la actividad fotocatalítica de las películas de ZnO una vez realizado el crecimiento hidrotérmico, alcanzando valores de degradación de 8.65 %, 9.34 %, 8.89 % y 11.22 % para las películas SiAZ, SiNZ, ViAZ y ViNZ, respectivamente; observando que las películas crecidas sobre vidrio mostraron una mejor actividad fotocatalítica. Además, las películas donde se utilizó nitrato de zinc para el crecimiento hidrotérmico presentaron un mayor porcentaje de degradación en comparación con las películas donde se utilizó acetato de zinc, comportamiento observado en ambos sustratos, este cambio en la degradación puede estar relacionado con la diferencia del crecimiento de nanoestructuras facetadas, siendo el precursor de nitrato el que prevé una mayor densidad de nanobarras. La impurificación con nitrógeno generó una mejora en el comportamiento fotocatalítico de las películas de ZnO, alcanzando valores de degradación de 18.53 %, 16.67 %, 12.92 % y 13.67 % para las películas SiAZN, SiNZN, ViAZN y ViNZN, respectivamente. Para las películas sin impurificar, las crecidas empleando como precursor nitrato de zinc mostraron una mayor actividad fotocatalítica en comparación con las películas crecidas con el precursor de acetato de zinc. Por otro lado, las películas crecidas con acetato de zinc fueron las más beneficiadas después del proceso de impurificación mediante el tratamiento con plasma de nitrógeno (impurificación, defectos estructurales, vacancias de oxígeno, etc.) ya que presentaron una mayor actividad fotocatalítica en comparación con sus respectivas películas sin impurificar. Siendo la película SiAZN la que presentó mayor porcentaje de degradación de la lignina.

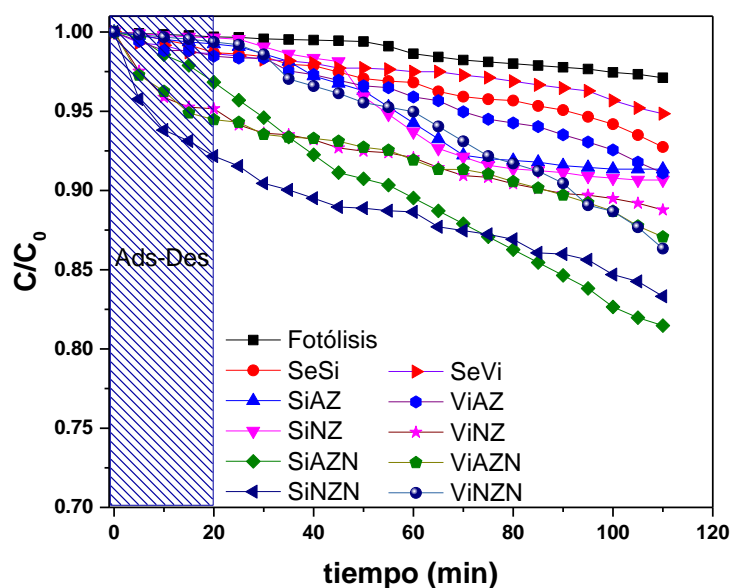


Figura 36. Degradación de lignina bajo irradiación UV, usando películas de ZnO.

Los resultados de las pruebas de degradación de la lignina bajo irradiación visible se muestran en la Figura 37. Los porcentajes de degradación de las películas SeSi y SeVi son 7.30 % y 7.10 %, respectivamente. Se observa el mismo comportamiento en la actividad fotocatalítica de las películas, siendo las crecidas sobre silicio las que presentan mayor actividad fotocatalítica; sin embargo, bajo irradiación de energía visible las películas crecidas con acetato de zinc son las que presentan mayor actividad fotocatalítica. Los valores de degradación alcanzados son 20.06 %, 13.42 %, 13.88 % y 13.68 % para las películas SiAZ, SiNZ, ViAZ y ViNZ, respectivamente. Por otro lado, se observa una vez más que la impurificación con nitrógeno mejora el comportamiento fotocatalítico de las películas, favoreciendo nuevamente las películas crecidas con acetato de zinc, alcanzando valores de degradación de 39.42 %, 27.67 %, 21.40 % y 20.23 %, siendo la película SiAZN la que alcanzó el mayor porcentaje de degradación.

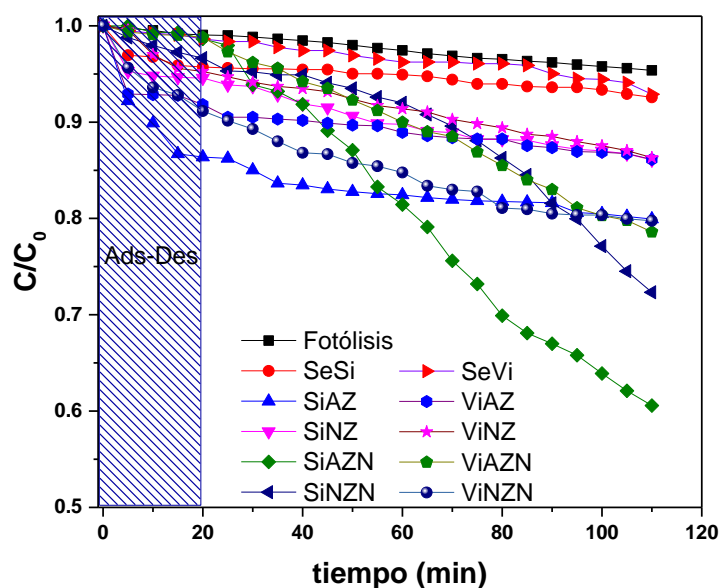


Figura 37. Degradación de lignina bajo irradiación visible, usando películas de ZnO.

Diversos autores han reportado el uso de películas delgadas como fotocatalizadores, sin embargo, estos trabajos se han centrado principalmente en la degradación de colorantes. Park *et al.*, reportaron el uso de películas delgadas de ZnO obtenidas por ALD para degradar una solución de azul de metileno (AM) con una concentración de 5 ppm, alcanzando una degradación máxima del 54 % con energía UV [79]. Ahumada-Lazo *et al.*, emplearon películas delgadas de ZnO depositadas por pulverización catódica con magnetrón de RF como fotocatalizadores degradando una solución del colorante naranja G (10 ppm), logrando una degradación del 64% con irradiación UV [80]. Por otro lado, Di Mauro *et al.*, discutieron el uso de películas de ZnO obtenidas por ALD para la degradación de una solución de AM (1.5×10^{-5} M) con irradiación de energía visible, obteniendo un porcentaje de degradación del 30 % [51]. Han *et al.*, prepararon películas de ZnO impurificadas con Fe sobre un sustrato de vidrio mediante el método de recubrimiento por sol-gel spin para la degradación de RhB con energía UV, logrando una degradación del 75 % de la molécula de RhB. Además, sus resultados muestran una mejora en el comportamiento fotocatalítico de las películas impurificadas en comparación con las películas de ZnO sin impurificar [81]. Por otro lado, Tiron *et al.*, reportaron la síntesis de películas de ZnO impurificadas con N, encontrando una mejora en la actividad fotocatalítica debido a la incorporación de nitrógeno [82].

Los reportes antes mencionados son ejemplos de la aplicación de películas delgadas de ZnO como fotocatalizadores, no obstante, no es sencillo poder compararlos con nuestros resultados, ya que se enfocan en colorantes, mientras la lignina es una molécula más compleja en comparación con dichos colorantes. El mayor porcentaje de degradación de lignina obtenido en nuestro estudio fue de 39.42 % bajo irradiación de energía visible, después de 90 min de reacción. Además, al igual que en estudios donde se discute la impurificación de películas, las películas de este estudio presentan una mejora en su respuesta fotocatalítica debido a la incorporación de un impurificante (nitrógeno) en su estructura.

La actividad fotocatalítica de las películas delgadas de ZnO puede verse influenciada por varios factores, varios autores informan que un crecimiento preferencial a lo largo del plano (002) favorece la actividad fotocatalítica de las películas delgadas de ZnO ya que una pérdida de este crecimiento preferencial deteriora el rendimiento fotocatalítico [51], [79]. Como se observa en las micrografías FE-SEM, las películas tienen un recubrimiento homogéneo del material lo que favorece un mayor número de sitios de reacción, el mejor desempeño de las películas crecidas con acetato de zinc puede asociarse con la obtención de nanobarras con una mayor longitud y diámetro, lo que resulta en una mayor área expuesta, que puede estar asociada una mayor generación de pares electrón-hueco (e^-h^+), favoreciendo la actividad fotocatalítica de las películas al incrementar la concentración de radicales hidroxilo (OH^\cdot) [80]. Además, como se mencionó anteriormente, adicional a la incorporación de nitrógeno en la estructura del ZnO, la descarga de plasma generó defectos en la estructura de las películas que pueden ser benéficos para la mejora de la actividad fotocatalítica de las películas delgadas de ZnO impurificadas con N [83], observando que se creó un mayor número de defectos en las películas crecidas sobre silicio.

De acuerdo con las referencias [17], [56], [57], [81], [84], cuando la superficie del ZnO se irradia con energía mayor o igual a su energía de bandgap, los electrones fotoexcitados de la banda de valencia se promueven a la banda de conducción, creando pares e^-h^+ , y portadores de carga que se acumulan en la superficie del ZnO y pueden interactuar con moléculas de oxígeno y agua en la superficie del fotocatalizador, formando radicales hidroxilo (OH^\cdot) y superóxido (O_2^\cdot), que reaccionan continuamente y conducen a la degradación de la lignina .

La mejora en el comportamiento fotocatalítico de las películas de ZnO impurificadas con N puede atribuirse a la reducción del bandgap, generada por los estados mixtos del O2p y N2p de sustitución o a la banda estrecha de N2p aislada sobre la banda de valencia de O2p [57]. La alta cristalinidad de las películas, así como la impurificación con nitrógeno, pueden suprimir la recombinación de los electrones y huecos fotoexcitados, favoreciendo el proceso fotocatalítico [56], [57]. Por otro lado, el aumento de la actividad fotocatalítica no muestra una relación directa con el contenido de nitrógeno incorporado en la estructura de las películas de ZnO, por lo que la alta absorción de energía visible de las películas dopadas con N puede estar relacionada con la incorporación de nitrógeno y los defectos generados por la descarga de plasma de nitrógeno.

La tasa de fotodegradación de la lignina se determinó mediante una expresión cinética de primer orden [85]:

$$\ln \frac{[C]}{[C_0]} = -kt \quad (15)$$

donde C es la concentración de lignina, C₀ es la concentración inicial de lignina, k es la tasa de fotodegradación y t es el tiempo de irradiación. Un gráfico de $-\ln(C/C_0)$ versus el tiempo (Figuras 38 y 39) representa una línea recta; la pendiente es igual a la constante de velocidad de primer orden (k). En la Tabla 15 se reportan los valores del coeficiente de regresión lineal R, R² y la constante de tasa de fotodegradación, para las películas delgadas de ZnO. El valor k de las películas SeSi (6.36 x 10⁻⁴ min⁻¹) y SeVi (3.82 x 10⁻⁴ min⁻¹) bajo irradiación UV es menor que el de las películas después del crecimiento hidrotérmico y las películas impurificadas con N. En particular, la película SiAZN (1.87 x 10⁻³ min⁻¹) presenta la constante de velocidad de reacción más alta entre las películas, que es 2.94, 1.71, 1.48, 1.91, 4.89, 2.21, 2.62, 2.23 y 1.25 veces mayor que la de las películas SeSi, SiAZ, SiNZ, SiNZN, SeVi, ViAZ, ViNZ, ViAZN y ViNZN, respectivamente.

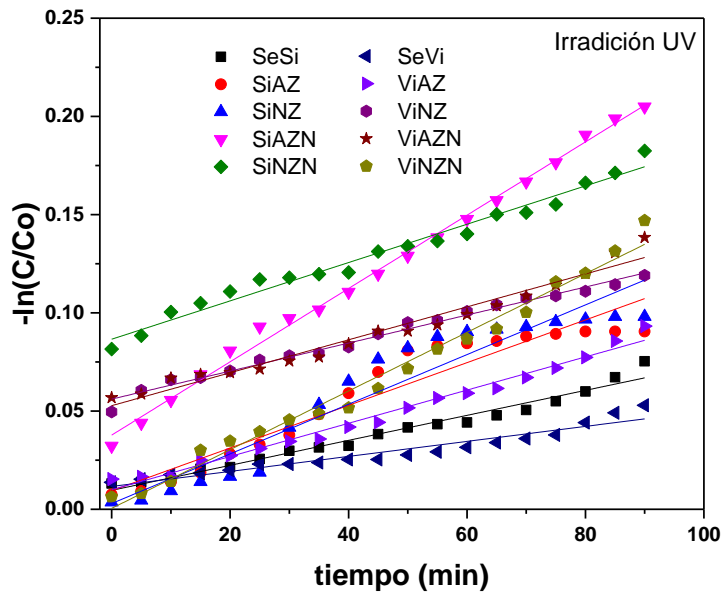


Figura 38. $-\ln(C/C_0)$ en función de las curvas de tiempo de fotodegradación de la solución de lignina utilizando películas delgadas de ZnO bajo irradiación UV.

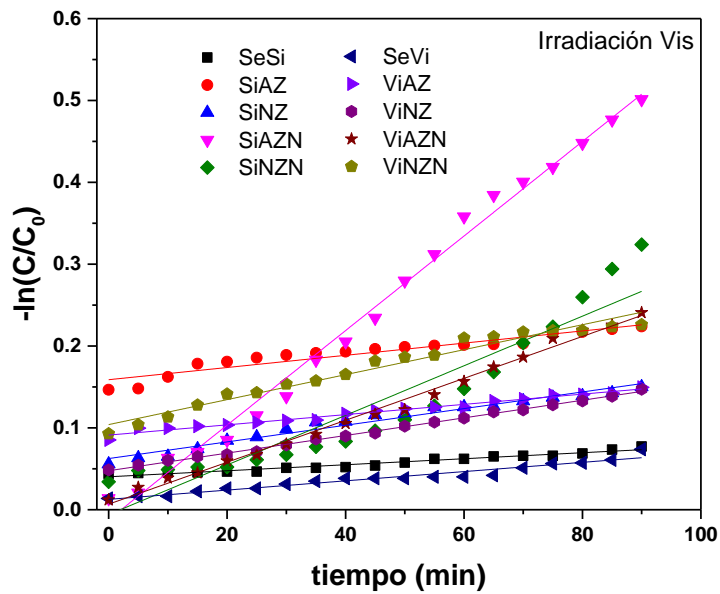


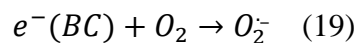
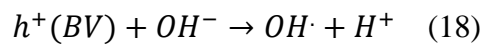
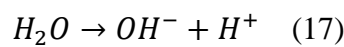
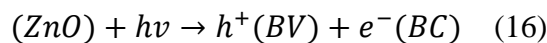
Figura 39. $-\ln(C/C_0)$ en función de las curvas de tiempo de fotodegradación de la solución de lignina utilizando películas delgadas de ZnO bajo irradiación visible.

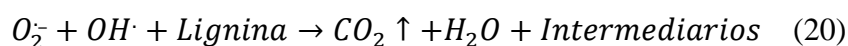
Se observa un comportamiento similar con las constantes de velocidad bajo irradiación visible donde las películas SeSi ($3.67 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$) y SeVi ($5.65 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$) presentaron el valor k más bajo en comparación con las otras películas. Asimismo, bajo esta radiación, la constante de velocidad más alta se obtiene con película SiAZN, que es 15.70, 7.37, 5.66, 1.90, 10.23, 9.22, 5.35, 2.56 y 3.77 veces mayor que la de las películas SeSi, SiAZ, SiNZ, SiNZN, SeVi, ViAZ, ViNZ, ViAZN y ViNZN, respectivamente. Los resultados confirman que la impurificación con nitrógeno provocó un claro aumento de la fotodegradación de la lignina en comparación con las películas de ZnO sin impurificar. Por otro lado, el silicio resultó ser el sustrato más adecuado para producir películas de alta calidad, mientras que las películas en las que se utilizó acetato de zinc como precursor para la síntesis de nanobarras fueron las más beneficiadas en su actividad fotocatalítica con la impurificación de nitrógeno. Estos resultados sugieren que las películas de ZnO impurificadas con N presentadas en este trabajo tienen una alta calidad y características que las hacen adecuadas para su uso como materiales potenciales en el campo de la fotocatalisis.

Tabla 14. Comparación de la constante de velocidad de degradación de la lignina por películas delgadas de ZnO.

Muestra	Irradiación UV			Irradiación Visible		
	Constante de velocidad (min^{-1})	R	R ²	Constante de velocidad (min^{-1})	R	R ²
SeSi	6.36×10^{-4}	0.9869	0.9725	3.67×10^{-4}	0.9796	0.9572
SiAZ	1.09×10^{-3}	0.9605	0.9181	7.48×10^{-4}	0.9520	0.9008
SiNZ	1.26×10^{-3}	0.9553	0.9075	1.02×10^{-3}	0.9839	0.9634
SiAZN	1.87×10^{-3}	0.9978	0.9954	5.78×10^{-3}	0.9960	0.9917
SiNZN	9.75×10^{-4}	0.9890	0.9768	3.03×10^{-3}	0.9429	0.8825
SeVi	3.82×10^{-4}	0.9641	0.9255	5.65×10^{-4}	0.9732	0.9441
ViAZ	8.45×10^{-4}	0.9912	0.9833	6.25×10^{-4}	0.9898	0.9785
ViNZ	7.13×10^{-4}	0.9934	0.9862	1.08×10^{-3}	0.9986	0.9970
ViAZN	8.38×10^{-4}	0.9840	0.9665	2.56×10^{-3}	0.9966	0.9928
ViNZN	1.49×10^{-3}	0.9923	0.9837	1.53×10^{-3}	0.9838	0.9659

Los posibles esquemas de reacción para la degradación fotocatalítica de lignina utilizando las películas delgadas de ZnO podrían ser los siguientes:





El radical hidroxilo ($OH\cdot$) posee una gran afinidad electrofílica por lo cual puede atacar preferentemente las partes aromáticas y olefinicas ricas en electrones de la lignina, así como las cadenas alifáticas laterales. De acuerdo a lo reportado por Asha y Badamali [86] el radical hidroxilo inicia la reacción ya sea abstrayendo hidrógeno o uniéndose al anillo aromático, basado en lo anterior proponen dos posibles rutas de degradación (Figura 40). La primera ruta (a-c) describe la acción del radical $OH\cdot$ generando un radical α -C que después se reordena en α -C= β -C y provoca la eliminación del radical fenolato. Además, el radical superóxido ($O_2^{\cdot -}$) ocasiona la ruptura del anillo aromático y por consiguiente la degradación oxidativa. Por otro lado, en la segunda ruta (d-j) el radical hidroxilo ataca el anillo aromático seguido de la transposición a una especie de quinona, para que posteriormente el radical superóxido provoque la ruptura del anillo provocando la degradación de las unidades de lignina.

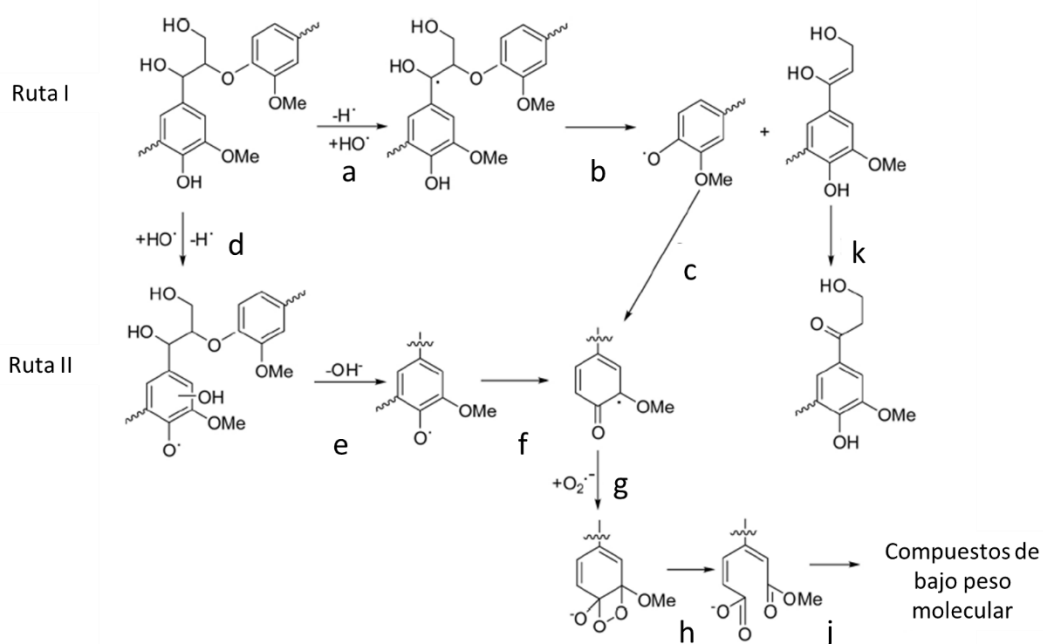
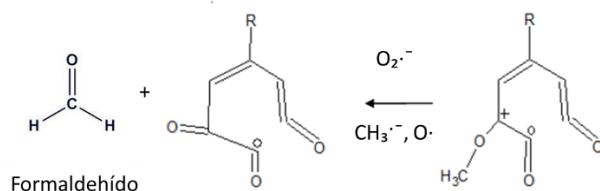


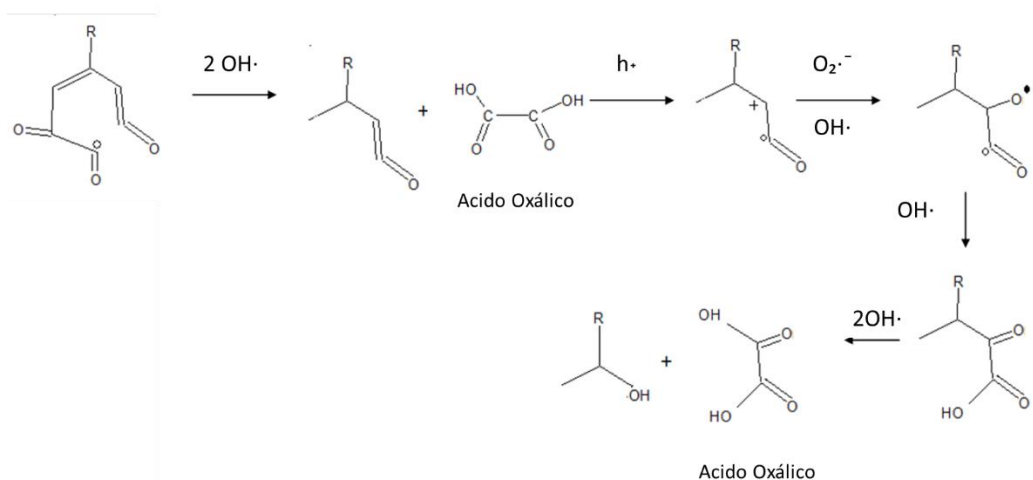
Figura 40. Probable mecanismo de degradación de lignina (Tomado y modificado de Asha y Badamali, 2020).

Una vez provocada la ruptura del anillo, se activa la molécula por el contacto con un hueco descompensando la molécula y se rompe el doble enlace, sustituyendo un radical

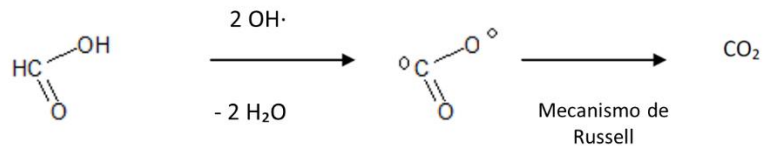
superóxido para equilibrar cargas, dando lugar a la liberación de formaldehído como anión. Ya obtenida una molécula lineal, esta se puede romper en moléculas más pequeñas, lo que permite lograr una oxidación total de la molécula de lignina.



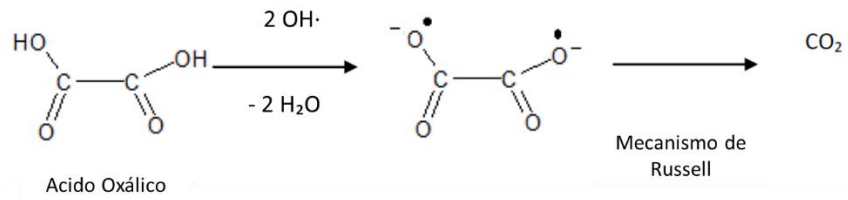
Posteriormente, se genera un hueco que ataca directamente al doble enlace la molécula restante, atacando al carbono con doble enlace, después el radical $O_2^{\cdot-}$ genera una sustitución electrofílica y libera un radical OH^{\cdot} y produciendo un carbono con radical; se agrega otro radical OH^{\cdot} que interactúa con el radical libre, mientras que el anión del oxígeno genera un doble enlace en el carbono correspondiente. Al incorporar dos radicales OH^{\cdot} , se pretende obtener cadenas más simples, favoreciendo la degradación de lignina, obteniendo como compuesto intermediario, ácido oxálico.



A los productos intermedios obtenidos formaldehído y ácido oxálico se les agregan dos radicales OH^{\cdot} para lograr que las estructuras posean carga, liberando así 2 moléculas de H_2O , y mediante el mecanismo de Russell se llega finalmente a la obtención de CO_2 .



Formaldehído



Acido Oxálico

Conclusiones

A través del presente estudio fue posible lograr el objetivo planteado de degradar lignina empleando como fotocatalizadores películas delgadas de ZnO impurificadas con nitrógeno. Dichas películas fueron obtenidas mediante una metodología que consistió en tres etapas: primero se sintetizó una semilla de ZnO mediante la técnica de ALD, seguida de una síntesis hidrotérmica asistida por microondas, para finalmente impurificar las películas mediante una descarga de plasma de nitrógeno.

Con base en los resultados obtenidos podemos enunciar las siguientes observaciones:

Se logró la síntesis de la semilla de ZnO mediante la técnica de ALD tanto en el sustrato de silicio monocristalino como en el vidrio, además, la película presentó un recubrimiento homogéneo en la superficie de los sustratos.

Mediante los resultados de DRX se confirmó la estructura hexagonal de las películas de ZnO; las cuales presentaron un crecimiento preferencial a lo largo del plano (002). Por otro lado, las películas presentaron una baja densidad de dislocación lo que corroboró la obtención de películas de ZnO de una alta calidad.

Se observó la influencia de los precursores en la síntesis de las nanobarras de ZnO, ya que de acuerdo con las imágenes SEM el acetato de zinc produce nanobarras con un mayor diámetro y longitud en comparación con las nanobarras obtenidas con nitrato de zinc. Por otro lado, después del proceso de nitruración, se observó un fenómeno abrasivo ocasionado por la descarga del plasma, afectando en mayor grado a las películas crecidas en silicio, sin embargo, estos defectos no producen un cambio en la estructura cristalina de las películas de ZnO.

Mediante la técnica de XPS se confirmó la presencia de nitrógeno en la estructura de las películas de ZnO, detectando diferentes especies de nitrógeno, corroborando así que la descarga de plasma de nitrógeno es un método eficiente para la impurificación con N.

La impurificación con nitrógeno provocó un cambio en las propiedades ópticas de las películas impurificadas generando un desplazamiento en su señal de absorción de energía hacia el régimen del visible, en comparación con las películas sin impurificar.

Los resultados de las pruebas de actividad fotocatalítica mostraron que las películas de ZnO son capaces de degradar la molécula de lignina. Se observó que la impurificación

mejoró el comportamiento fotocatalítico de las películas, en comparación con las películas sin impurificar. Además, el precursor acetato de zinc y el sustrato de silicio fueron los más adecuados para la síntesis de las nanobarras. La película SiAZN presentó el mejor desempeño fotocatalítico bajo radiación de energía visible con un 39.42 % de degradación de lignina.

Por lo anterior, se puede concluir que la metodología propuesta en este estudio es un método viable para la síntesis de películas delgadas ZnO impurificadas con nitrógeno con alta calidad y características, que permiten proyectarlas como materiales prometedores para su uso en el campo de la fotocatálisis.

Referencias Bibliográficas

- [1] R. Ameta, M. S. Solanki, S. Benjamin, and S. C. Ameta, "Photocatalysis," in *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, Elsevier, 2018, pp. 135–175.
- [2] A. Ramos Corona, "Síntesis de estructuras de ZnO/Grafeno impurificadas con nitrógeno, y su actividad fotocatalítica en la degradación de lignina," Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 2016.
- [3] V. J. Cedeño Garcidueñas, "Estudio de degradación de lignina asistida por fotoconductores TiO_2 , CeO_2 , Bi_2MoO_6 y $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ impurificados con nitrógeno en presencia de energía UV y visible," Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 2011.
- [4] M. A. Rauf and S. S. Ashraf, "Survey of recent trends in biochemically assisted degradation of dyes," *Chem. Eng. J.*, vol. 209, pp. 520–530, 2012.
- [5] N. Justh, T. Firkala, K. László, J. Lábár, and I. M. Szilágyi, "Photocatalytic C_{60} -amorphous TiO_2 composites prepared by atomic layer deposition," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 419, pp. 497–502, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.04.243.
- [6] S. K. Kansal, M. Singh, and D. Sud, "Studies on TiO_2/ZnO photocatalysed degradation of lignin," *J. Hazard. Mater.*, vol. 153, no. 1–2, pp. 412–417, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.08.091.
- [7] C. Awungacha Lekelefac, J. Hild, P. Czermak, and M. Herrenbauer, "Photocatalytic active coatings for lignin degradation in a continuous packed bed reactor," *Int. J. Photoenergy*, vol. 2014, pp. 1–10, 2014, doi: 10.1155/2014/502326.
- [8] A. B. Lavand and Y. S. Malghe, "Synthesis, characterization and visible light photocatalytic activity of nitrogen-doped zinc oxide nanospheres," *J. Asian Ceram. Soc.*, vol. 3, no. 3, pp. 305–310, 2015, doi: 10.1016/j.jascer.2015.06.002.
- [9] C. Gionco, D. Fabbri, P. Calza, and M. C. Paganini, "Synthesis, characterization, and photocatalytic tests of N-doped zinc oxide: A new interesting photocatalyst," *J. Nanomater.*, vol. 2016, no. Cvd, 2016, doi: 10.1155/2016/4129864.
- [10] J. L. Cervantes-López, R. Rangel, J. Espino, E. Martínez, R. García-Gutierrez, P. Bartolo-Pérez, J. J. Alvarado-Gil, and O. E. Contreras, "Photoluminescence on cerium-doped ZnO nanorods produced under sequential atomic layer deposition–hydrothermal processes," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 123, no. 1, 2017, doi: 10.1007/s00339-016-0722-3.
- [11] M. Ritala and J. Niinistö, "Chemical vapor deposition: Precursors, processes and application," in *Atomic layer deposition*, M. L. Jones, A.C., Hitchman, Ed. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2009, pp. 58–206.
- [12] M. A. Vergés, A. Mifsud, and C. J. Serna, "Formation of rod-like zinc oxide microcrystals in homogeneous solutions," *J. Chem. Soc.*, vol. 86, pp. 959–963, 1990.
- [13] L. Vayssiers, K. Keis, A. Hagfeldt, and S.-E. Linqvist, "Three-dimensional array of highly oriented crystalline ZnO microtubes," *Chem. Mater.*, vol. 13, pp. 4395–

4398, 2001.

- [14] A. Wójcik, M. Godlewski, E. Guziewicz, R. Minikayev, and W. Paszkowicz, “Controlling of preferential growth mode of ZnO thin films grown by atomic layer deposition,” *J. Cryst. Growth*, vol. 310, no. 2, pp. 284–289, 2008, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2007.10.010.
- [15] S. Gieraltowska, L. Wachnicki, B. S. Witkowski, M. Godlewski, and E. Guziewicz, “Atomic layer deposition grown composite dielectric oxides and ZnO for transparent electronic applications,” *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 14, pp. 4694–4697, 2012, doi: 10.1016/j.tsf.2011.10.151.
- [16] M. F. Meléndrez, K. Hanks, F. Leonard-Deepak, F. Solis-Pomar, E. Martinez-Guerra, E. Pérez-Tijerina, and M. José-Yacama, “Grow aligned ZnO nanorods on transparent electrodes by hybrid methods,” *J. Mater. Sci.*, pp. 2025–2032, 2011.
- [17] V. E. Drozd, V. V. Titov, I. A. Kasatkin, L. L. Basov, A. A. Lisachenko, O. L. Stroyuk, and S. Y. Kuchmiy, “Structure, optical properties and visible-light-induced photochemical activity of nanocrystalline ZnO films deposited by atomic layer deposition onto Si(100),” *Thin Solid Films*, vol. 573, pp. 128–133, 2014, doi: 10.1016/j.tsf.2014.11.023.
- [18] N. R. Yogamalar and A. C. Bose, “Synthesis, dopant study and device fabrication of zinc oxide nanostructures : Mini Review,” vol. 2, pp. 25–44, 2013.
- [19] C. L. Dezelah IV, “Key Features of an ALD Process,” pp. 1–25, 2012.
- [20] A. Illiberi, F. Roozeboom, and P. Poodt, “Spatial atomic layer deposition of zinc oxide thin films,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 1, pp. 268–272, 2012, doi: 10.1021/am2013097.
- [21] M. Ritala and M. Leskelä, “Handbook of Thin Films Materials: Deposition and Processing of Thin Films,” in *Atomic Layer Deposition*, vol. 1, N. HS, Ed. Academic Press, 2002.
- [22] J. Lu, J. W. Elam, and P. C. Stair, “Atomic layer deposition — Sequential self-limiting surface reactions for advanced catalyst ‘ bottom-up ’ synthesis,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 71, no. 2, pp. 410–472, 2016, doi: 10.1016/j.surfrep.2016.03.003.
- [23] H. C. M. Knoop, S. E. Potts, A. A. Bol, and W. M. M. Kessels, *Atomic Layer Deposition*, Second Edi., vol. 3. Elsevier B.V., 2014.
- [24] G. Cao, *Nanostructures & Nanomaterials Synthesis, Properties & Applications*. London, 2004.
- [25] J. L. Cervantes-López, “Películas de óxido de zinc impurificadas ($Zn_{1-x}M_xO$) con propiedades fotoluminiscientes, producidas a través del método de depósito atómico en capas,” Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 2014.
- [26] Á. Martín and A. Navarrete, “Microwave-assisted process intensification techniques,” *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, vol. 11, pp. 70–75, 2018, doi: 10.1016/j.cogsc.2018.04.019.
- [27] M. Bhattacharya and T. Basak, “A review on the susceptor assisted microwave processing of materials,” *Energy*, vol. 97, pp. 306–338, 2016, doi: 10.1016/j.energy.2015.11.034.

- [28] J. Klinowski, F. A. Almeida Paz, P. Silva, and J. Rocha, "Microwave-assisted synthesis of metal-organic frameworks," *Dalt. Trans.*, vol. 40, no. 2, pp. 321–330, 2011, doi: 10.1039/c0dt00708k.
- [29] H. Xie, D. Shen, X. Wang, and G. Shen, "Microwave hydrothermal synthesis and visible-light photocatalytic activity of γ -Bi₂MoO₆ nanoplates," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 110, no. 2–3, pp. 332–336, 2008, doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.02.008.
- [30] B. Gong, Q. Peng, J. S. Na, and G. N. Parsons, "Highly active photocatalytic ZnO nanocrystalline rods supported on polymer fiber mats: Synthesis using atomic layer deposition and hydrothermal crystal growth," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 407, no. 1–2, pp. 211–216, 2011, doi: 10.1016/j.apcata.2011.08.041.
- [31] K. M. Lee, C. W. Lai, K. S. Ngai, and J. C. Juan, "Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review," *Water Research*, vol. 88, pp. 428–448, 2016, doi: 10.1016/j.watres.2015.09.045.
- [32] R. Portela Rodríguez, "Eliminación fotocatalitica de H₂S en aire mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A.," Universidad de Santiago de Compostela, 2008.
- [33] C. Byrne, G. Subramanian, and S. C. Pillai, "Recent advances in photocatalysis for environmental applications," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 3, pp. 3531–3555, 2018, doi: 10.1016/j.jece.2017.07.080.
- [34] C. Jaramillo and G. Taborda, "La Fotocatálisis: Aspectos Fundamentales Para Una Buena Remoción De Contaminantes," *Rev. Univ. Caldas*, pp. 71–88, 2006, [Online]. Available: http://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents/51430200/ART_2006_La_fotocatalisis___remocion.pdf?AWSAccessKeyId=AKIAIWOWYYGZ2Y53UL3A&Expires=1494367295&Signature=vkUM00qEYAv1CxKOL1Kqc53ZqS4%3D&response-content-disposition=inline%3Bfilename%3DPHOTOCATYSIS.
- [35] J. Li, X. Liu, Z. Sun, Y. Sun, and L. Pan, "Novel yolk-shell structure bismuth-rich bismuth molybdate microspheres for enhanced visible light photocatalysis," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 452, pp. 109–115, 2015, doi: 10.1016/j.jcis.2015.04.026.
- [36] P. Mitra and J. Khan, "Chemical deposition of ZnO films from ammonium zincate bath.," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 98, pp. 279–284, 2006.
- [37] Q. Xiang, J. Yu, W. Wang, and M. Jaroniec, "Nitrogen self-doped nanosized TiO₂ sheets with exposed {001} facets for enhanced visible-light photocatalytic activity," *Chem. Commun.*, no. 24, 2011.
- [38] H. Rojas, G. Borda, D. Rosas, J. J. Martínez, and P. Reyes, "Hydrogenation of furfural on Ir/Nb₂O₅ catalyst study kinetic," *DYNA*, vol. 75, no. 155, pp. 115–122, 2008.
- [39] R. Rangel, J. D. García-Esoinoza, and I. Espitia "Synthesis of mesoporous of N_yTi_{1-x}Ce_xO_{2-y} structures and its visible light induced photocatalytic performance," *Nano*, vol. 8, no. 5, pp. 1–10, 2013, doi: 10.1142/S1793292013500513.
- [40] X. Cheng, X. Yu, B. Li, L. Yan, Z. Xing, and J. Li, "Enhanced visible light activity

- and mechanism of TiO₂ codoped with molybdenum and nitrogen,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 178, no. 7, pp. 425–430, 2013, doi: 10.1016/j.mseb.2013.01.009.
- [41] B. Wang, J. Min, Y. Zhao, W. Sang, and C. Wang, “The grain boundary related p-type conductivity in ZnO films prepared by ultrasonic spray pyrolysis,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 19, 2009.
- [42] N. Narayanan, and N. K. Deepak, “Impact of N doping on the physical properties of ZnO thin films,” *Surf. Rev. Lett.*, vol. 25, no. 01, p. 1850035, Jan. 2018, doi: 10.1142/S0218625X1850035X.
- [43] M. Mrowetz, W. Balcerski, A. J. Colussi, and M. R. Hoffmann, “Oxidative power of nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts under visible illumination,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 45, pp. 17269–17273, 2004, doi: 10.1021/jp0467090.
- [44] Y. Wang, Y. Shao, D. W. Matson, J. Li, and Y. Lin, “Nitrogen-doped graphene and its biosensing,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 4, pp. 1790–1798, 2010, doi: 10.1063/1.4870424.
- [45] M. Chávez-Sifontes and M. E. Domine, “Lignina , estructura y aplicaciones: Métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial,” *Av. en Ciencias e Ing.*, vol. 4, no. 4, pp. 15–46, 2013, doi: http://www.exedu.com/publishing.cl/av_cienc_ing/2013/Vol4/Nro4/3-ACI1184-13-full.pdf.
- [46] G. Gellerstedt and G. Henriksson, “Lignins: Major sources, structure and properties,” in *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, &yA. G. M. Naceur Belgacem, Ed. Amsterdam: Elsevier B.V., 2008, pp. 201–224.
- [47] T. Dobbelaere, M. Minjauw, T. Ahmad, P. M. Vereecken, and C. Detavernier, “Plasma-enhanced atomic layer deposition of zinc phosphate,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 444, pp. 43–48, 2016, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.04.032.
- [48] Y. Sun, D. J. Riley, and M. N. Ashfold, “Mechanism of ZnO nanotube growth by hydrothermal methods on ZnO films-coated Si,” *J. Phys. Chem. B*, pp. 15186–15192, 2006.
- [49] T. Prasada Rao and M. C. Santhoshkumar, “Highly oriented (100) ZnO thin films by spray pyrolysis,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 16, pp. 7212–7215, 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.03.065.
- [50] J. T. Jang, H. Ryu, and W. J. Lee, “Effect of ALD surface treatment on structural and optical properties of ZnO nanorods,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 276, pp. 558–562, 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.03.133.
- [51] A. Di Mauro, M. Cantarella, G. Nicotra, V. Privitera, and G. Impellizzeri, “Low temperature atomic layer deposition of ZnO: Applications in photocatalysis,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 196, pp. 68–76, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.05.015.
- [52] A. R. Khataee, M. N. Pons, and O. Zahraa, “Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, no. 1, pp. 451–457, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.052.
- [53] T. Srinivasulu, K. Saritha, and K. T. R. Reddy, “Synthesis and characterization of

- Fe-doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis,” *Mod. Electron. Mater.*, vol. 3, no. 2, pp. 76–85, 2017, doi: 10.1016/j.moem.2017.07.001.
- [54] Z. Ait Abdelouhab, D. Djouadi, A. Chelouche, L. Hammiche, and T. Touam, “Effects of precursors and caustic bases on structural and vibrational properties of ZnO nanostructures elaborated by hydrothermal method,” *Solid State Sci.*, vol. 89, pp. 93–99, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2019.01.001.
- [55] R. Kumari, A. Sahai, and N. Goswami, “Effect of nitrogen doping on structural and optical properties of ZnO nanoparticles,” *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 25, no. 4, pp. 300–309, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.pnsc.2015.08.003.
- [56] I. M. P. Silva, G. Byzinski, C. Ribeiro, and E. Longo, “Different dye degradation mechanisms for ZnO and ZnO doped with N (ZnO:N),” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 417, pp. 89–100, 2016, doi: 10.1016/j.molcata.2016.02.027.
- [57] S. Sun, X. Chang, X. Li, and Z. Li, “Synthesis of N-doped ZnO nanoparticles with improved photocatalytic activity,” *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 5, pp. 5197–5203, 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.12.018.
- [58] A. B. Patil, K. R. Patil, and S. K. Pardeshi, “Ecofriendly synthesis and solar photocatalytic activity of S-doped ZnO,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 183, no. 1–3, pp. 315–323, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.07.026.
- [59] F. Khan, S. H. Baek, and J. H. Kim, “Influence of oxygen vacancies on surface charge potential and transportation properties of Al-doped ZnO nanostructures produced via atomic layer deposition,” *J. Alloys Compd.*, vol. 709, pp. 819–828, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.03.133.
- [60] F. Kayaci, S. Vempati, C. Ozgit-Akgun, N. Biyikli, and T. Uyar, “Enhanced photocatalytic activity of homoassembled ZnO nanostructures on electrospun polymeric nanofibers: A combination of atomic layer deposition and hydrothermal growth,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 156–157, pp. 173–183, 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.03.004.
- [61] O. V. Kononenko, Y. S. Noh, T. W. Kim, and W. K. Choi, “Nitrogen concentration in ZnO films grown by magnetron sputtering in an Ar-NO plasma,” *Russ. Microelectron.*, vol. 36, no. 1, pp. 27–32, 2007, doi: 10.1134/S1063739707010039.
- [62] C. L. Perkins, S. H. Lee, X. Li, S. E. Asher, and T. J. Coutts, “Identification of nitrogen chemical states in N-doped ZnO via x-ray photoelectron spectroscopy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 3, 2005, doi: 10.1063/1.1847728.
- [63] M. Joseph, H. Tabata, and T. Kawai, “p-Type electrical conduction in ZnO thin films by Ga and N codoping,” *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.*, vol. 38, no. 11 A, pp. 4–7, 1999, doi: 10.1143/jjap.38.11205.
- [64] X. Peng, B. Yang, J. Chu, and P. Feng, “Effects of nitrogen pressure during pulsed laser deposition on morphology and optical properties of N-doped ZnO nanostructures,” *Surf. Sci.*, vol. 609, pp. 48–52, 2013, doi: 10.1016/j.susc.2012.11.002.
- [65] V. Mishra, M. K. Warshi, Aanchal Sati, A. Kumar, V. Mishra, A. Sagdeo, R. Kumar, and P. R. Sagdeo, “Diffuse reflectance spectroscopy: An effective tool to

- probe the defect states in wide band gap semiconducting materials,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 86, no. July, pp. 151–156, 2018, doi: 10.1016/j.mssp.2018.06.025.
- [66] K. Ocakoglu, S. A. Mansour, S. Yildirimcan, A. A. Al-Ghamdi, F. El-Tantawy, and F. Yakuphanoglu, “Microwave-assisted hydrothermal synthesis and characterization of ZnO nanorods,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 148, pp. 362–368, 2015, doi: 10.1016/j.saa.2015.03.106.
- [67] P. D. Sahare, S. Kumar, S. Kumar, and F. Singh, “n-ZnO/p-Si heterojunction nanodiodes based sensor for monitoring UV radiation,” *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 279, pp. 351–360, 2018, doi: 10.1016/j.sna.2018.06.040.
- [68] H. Sudrajat and S. Hartuti, “Easily separable N-doped ZnO microspheres with high photocatalytic activity under visible light,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 102, no. December 2017, pp. 319–323, 2018, doi: 10.1016/j.materresbull.2018.02.048.
- [69] E. S. Tuzemen, K. Kara, S. Elagoz, D. K. Takci, I. Altuntas, and R. Esen, “Structural and electrical properties of nitrogen-doped ZnO thin films,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 318, pp. 157–163, 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.02.118.
- [70] S. Nagar and S. Chakrabarti, “Realization of reliable p-type ZnO thin films by nitrogen implantation using plasma immersion ion implantation,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 75, pp. 9–16, 2014, doi: 10.1016/j.spmi.2014.07.010.
- [71] D. Wang, D. Zhao, F. Wang, B. Yao, and D. Shen, “Nitrogen-doped ZnO obtained by nitrogen plasma treatment,” *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 212, no. 4, pp. 846–850, 2015, doi: 10.1002/pssa.201431779.
- [72] S. Karamat, R. S. Rawat, T. L. Tan, P. Lee, S. V. Springham, E. Gharehabani, R. Chen, and H. D. Sun, “Nitrogen doping in pulsed laser deposited ZnO thin films using dense plasma focus,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 6, pp. 1979–1985, 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.09.038.
- [73] M. Naouar, I. Ka, M. Gaidi, H. Alawadhi, B. Bessais, and M. A. El Khakani, “Growth, structural and optoelectronic properties tuning of nitrogen-doped ZnO thin films synthesized by means of reactive pulsed laser deposition,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 57, pp. 47–51, 2014, doi: 10.1016/j.materresbull.2014.05.020.
- [74] B. J. Lee, S. Il Jo, and G. H. Jeong, “Synthesis and in situ nitrogen doping of ZnO nanomaterials using a microwave plasma system at atmospheric pressure,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 125, no. 10, pp. 1–7, 2019, doi: 10.1007/s00339-019-3012-z.
- [75] P. Sundara Venkatesh, V. Ramakrishnan, and K. Jeganathan, “Raman silent modes in vertically aligned undoped ZnO nanorods,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 481, pp. 204–208, 2016, doi: 10.1016/j.physb.2015.11.010.
- [76] F. Friedrich, M. A. Gluba, and N. H. Nickel, “Identification of nitrogen and zinc related vibrational modes in ZnO,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 14, 2009, doi: 10.1063/1.3243454.
- [77] A. F. Jaramillo, R. Baez-Cruz, L. F. Montoya, C. Medinam, E. Pérez-Tijerina, F. Salazar, D. Rojas, and M. F. Melendrez, “Estimation of the surface interaction mechanism of ZnO nanoparticles modified with organosilane groups by Raman

- Spectroscopy,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 15, pp. 11838–11847, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.06.027.
- [78] A. Dahm and L. A. Lucia, “Titanium dioxide catalyzed photodegradation of lignin in industrial effluents,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, no. 25, pp. 7996–8000, 2004, doi: 10.1021/ie0498302.
- [79] K. H. Park, G. D. Han, B. J. Kim, E. H. Kang, J. S. Park, J. H. Shim, and H. D. Park, “Effects of atomic layer deposition conditions on the formation of thin ZnO films and their photocatalytic characteristics,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 15, pp. 18823–18830, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.06.115.
- [80] R. Ahumada-Lazo, L. M. Torres-Martínez, M. A. Ruíz-Gómez, O. E. Vega-Becerra, and M. Z. Figueroa-Torres, “Photocatalytic efficiency of reusable ZnO thin films deposited by sputtering technique,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 322, pp. 35–40, 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.10.049.
- [81] C. Han, L. Duan, X. Zhao, Z. Hu, Y. Niu, and W. Geng, “Effect of Fe doping on structural and optical properties of ZnO films and nanorods,” *J. Alloys Compd.*, vol. 770, pp. 854–863, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.08.217.
- [82] V. Tiron, I. L. Velicu, D. Stanescu, H. Magnan, and L. Sirghi, “High visible light photocatalytic activity of nitrogen-doped ZnO thin films deposited by HiPIMS,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 324, pp. 594–600, 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.11.087.
- [83] M. Samadi, M. Zirak, A. Naseri, E. Khorashadizade, and A. Z. Moshfegh, “Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis,” *Thin Solid Films*, vol. 605, pp. 2–19, 2016, doi: 10.1016/j.tsf.2015.12.064.
- [84] S. Ben Ameer, H. Bel hadjltaief, A. Barhoumi, B. Duponchel, G. Leroy, M. Amlouk, and H. Guermazi, “Physical investigations and photocatalytic activities on ZnO and SnO₂ thin films deposited on flexible polymer substrate,” *Vacuum*, vol. 155, no. April, pp. 546–552, 2018, doi: 10.1016/j.vacuum.2018.05.051.
- [85] A. Di Mauro, M. E. Fragalà, V. Privitera, and G. Impellizzeri, “ZnO for application in photocatalysis: From thin films to nanostructures,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 69, no. July 2016, pp. 44–51, 2017, doi: 10.1016/j.mssp.2017.03.029.
- [86] K. Asha and S. K. Badamali, “Highly efficient photocatalytic degradation of lignin by hydrogen peroxide under visible light,” *Mol. Catal.*, vol. 497, no. October, p. 111236, 2020, doi: 10.1016/j.mcat.2020.111236.

Apéndice A

Adicional a la síntesis de las películas de ZnO, se realizaron pruebas preliminares para la obtención de películas de SnO₂ sobre sustratos de silicio y silicio impurificado con boro. El depósito de las películas se realizó en un reactor de ALD “Savannah-100” (Atomic Layer Deposition System), con un flujo de 20 sccm (centímetro cúbico por minuto estándar) como gas inerte de acarreo de precursores, este flujo también se conservó para la purga de los materiales que no reaccionaron. El vacío dentro de la cámara del reactor fue de 1.58×10^{-1} Torr. La temperatura dentro de la cámara del reactor fue de 150 °C. El tiempo de exposición de los precursores fue 500 ms para el (Sn(NMe₂)₄) y de 15 ms para el agua, seguidos de 30 s de tiempo de purga. Después de 1050 ciclos de depósito se obtuvo un espesor aproximado de 68.3 nm, lo que seguirá un GPC de aproximadamente 0.065 nm/ciclo. Las películas de SnO₂ fueron caracterizadas por diferentes técnicas, y para mostrar los resultados se utilizarán los siguientes acrónimos SiE (SnO₂/Si) y SiBE (SnO₂/Si-B).

La Figura A1a muestra la película SiE observando un recubrimiento homogéneo de nanocristales esféricos con dimensiones que oscilan entre 30 a 100 nm de diámetro. Por otro lado, la superficie película SiBE presenta un recubrimiento homogéneo de cristales anisotrópicos, así como, unas pequeñas aglomeraciones en forma de esferas de aproximadamente 80 nm de diámetro. Las dimensiones de los cristales anisotrópicos son aproximadamente 10 nm de ancho por 30 nm de largo.

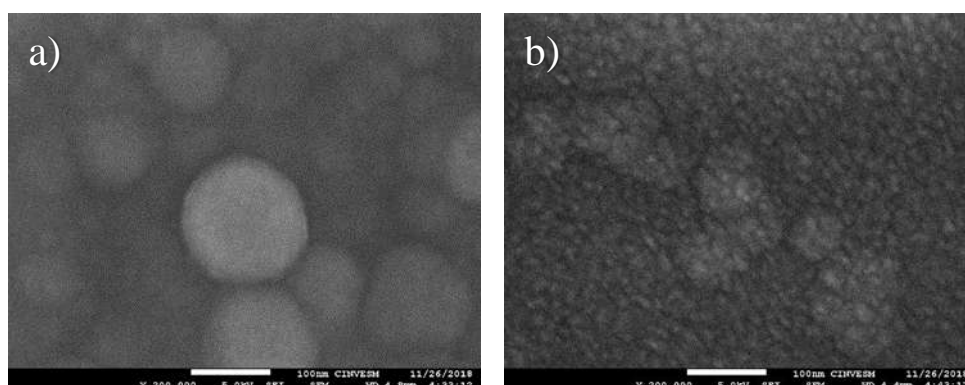


Figura A1. Imágenes SEM de a) SiE (200000X) y b) SiBE (200000X).

Después de la síntesis por ALD las películas fueron sometidas a un tratamiento térmico a 400 °C durante 4 h detectando en el intervalo de 20-70° picos a 26.16°, 33.88°, 37.83° y 51.69° correspondientes los planos [110], [101], [200] y [211] respectivamente (Figura A2), confirmando la estructura tetragonal tipo casiterita del SnO₂ (PDF 41-1445). La Tabla A1 reporta varios parámetros estructurales calculados para las películas de SnO₂.

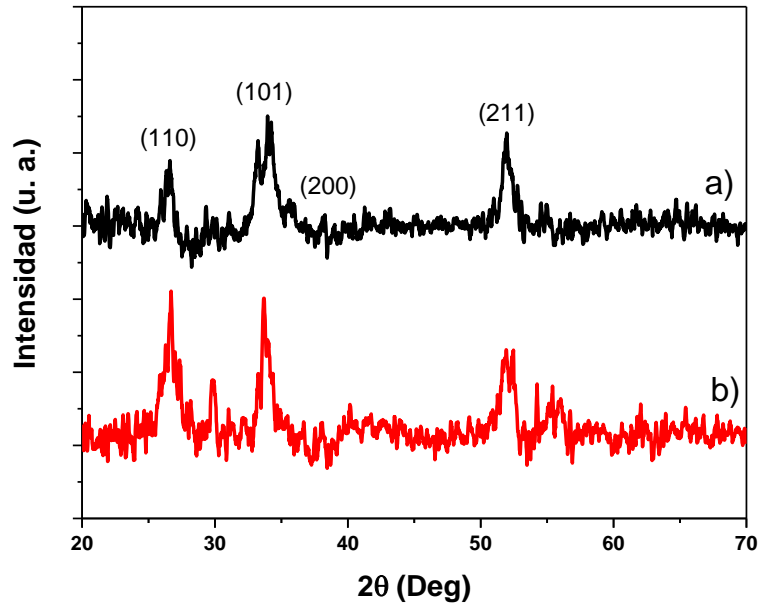


Figura A2. Difractograma de a) SiE y b) SiBE.

Tabla A1. Parámetros estructurales de películas delgadas de SnO₂.

Muestra	D(nm)	a = b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	ρ (cm ⁻²)	ε	SF
SiE	8.97	4.7317	3.1420	70.30	0.0124	4.51	0.1452
SiBE	10.36	4.7178	3.2173	71.61	0.0093	3.57	0.1655

En la Figura A3, se presenta la energía de enlace correspondiente a los picos principales para el Sn y O para ambas películas de SnO₂, las muestras presentan una señal a 286.08 eV relacionada con un pico de C1s, que es tomado como pico de referencia. Además, las películas dos picos localizados a 488.08 y 496.08 eV para Sn3d_{5/2} y Sn3d_{3/2} respectivamente, relacionados con el Sn⁴⁺ y un pico a 531.08 eV correspondiente al O1s.

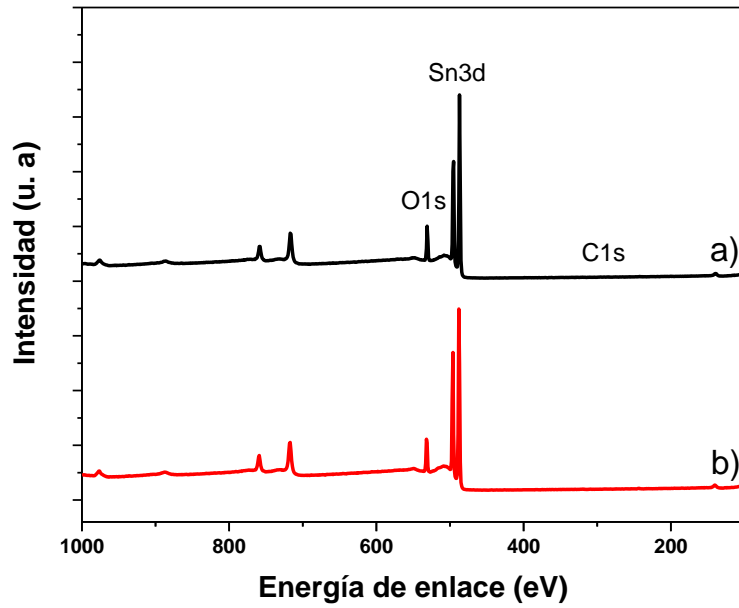


Figura A3. Espectro Raman de a) SiE y b) SiBE.

En la Figura A4, podemos observar los espectros Raman de las películas de SnO₂ sobre ambos sustratos de silicio, ambas semillas de SnO₂ se localizaron señales en aproximadamente 89, 618 y 685 cm⁻¹, el pico a 89 cm⁻¹ se relaciona al modo B₁, el pico a 618 cm⁻¹ al modo A_{1g} que se relacionan con modos vibracionales de los enlaces Sn-O en la dirección del *eje c*; mientras que el pico a 685 cm⁻¹ se atribuye al modo A_{u2}(LO) que es un modo longitudinal óptico del fonón. Por otro lado, debido al apantallamiento causado por el sustrato no fue posible detectar los picos cercanos a 472 cm⁻¹ y 582 cm⁻¹ que se relacionan con un estiramiento vibracional antisimétrico del enlace Sn-O.

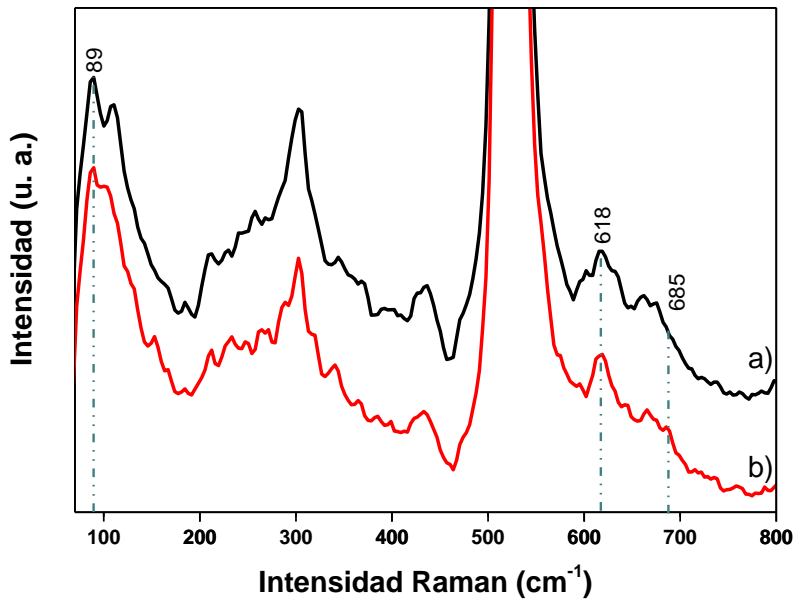


Figura A4. Espectro Raman de a) SiE y b) SiBE.

El bandgap de las películas de SnO₂ se determinó convirtiendo los espectros de reflectancia difusa a sus respectivos espectros de absorbancia. Así, extrapolando la porción lineal del gráfico contra el eje de la energía de excitación ($F(R)hv^2 = 0$) obtenemos el valor de energía del bandgap. Las dos películas tienen un band gap de 3.02 eV.

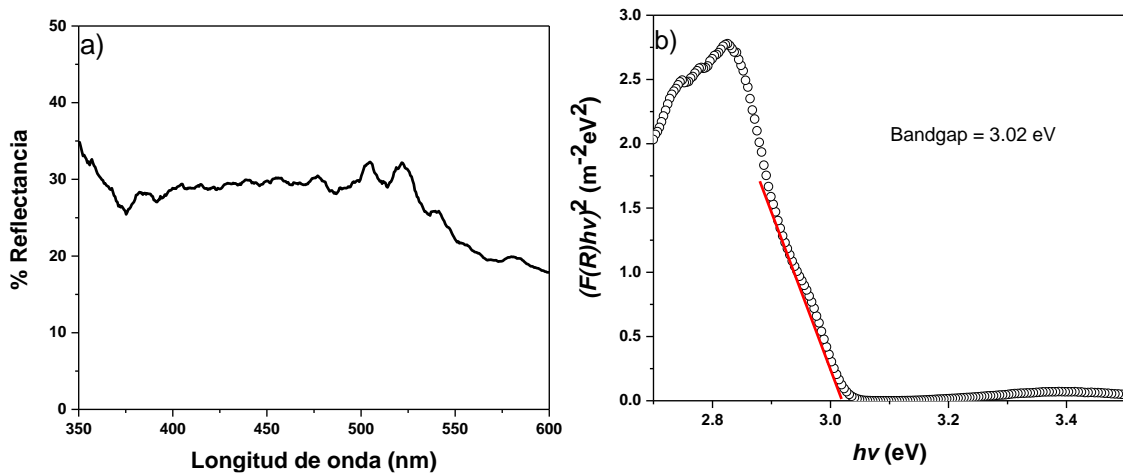


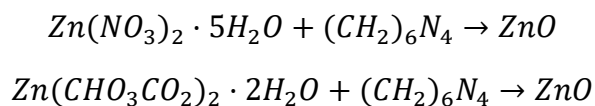
Figura A5. a) Reflectancia difusa de SiE y b) Bandgap de SiBE.

Apéndice B

Cálculo de cantidad de precursores para el crecimiento de nanoestructuras.

Cálculo para 100 ml de una solución 0.1 M de ZnO

Reacción:



$$\text{PM}_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2} = 297.49 \text{ g/mol}$$

$$\text{PM}_{\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2} = 219.49 \text{ g/mol}$$

$$\text{PM}_{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4} = 140.19 \text{ g/mol}$$

$$\text{PM}_{\text{ZnO}} = 81.38 \text{ g/mol}$$

$$\text{g Zn}(\text{NO}_3)_2 = (\text{M})(\text{PM})(\text{L}) = (0.1)(297.49)(.1) = 2.974 \text{ g}$$

$$\text{g } (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 = (\text{M})(\text{PM})(\text{L}) = (0.1)(140.19)(.1) = 1.401 \text{ g}$$

$$\text{g ZnO} = (\text{n})(\text{PM}) = (0.01)(81.38) = 0.8138 \text{ g}$$

$$\text{g Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 = (\text{M})(\text{PM})(\text{L}) = (0.1)(219.49)(.1) = 2.194 \text{ g}$$

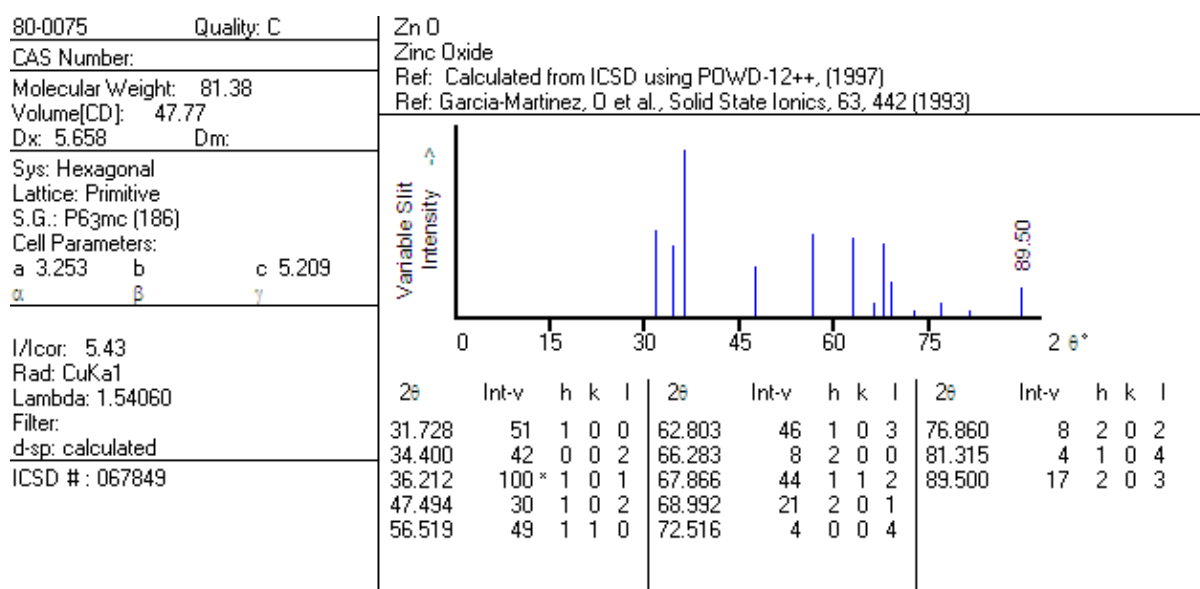
$$\text{g } (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 = (\text{M})(\text{PM})(\text{L}) = (0.1)(140.19)(.1) = 1.401 \text{ g}$$

$$\text{g ZnO} = (\text{n})(\text{PM}) = (0.01)(81.38) = 0.8138 \text{ g}$$

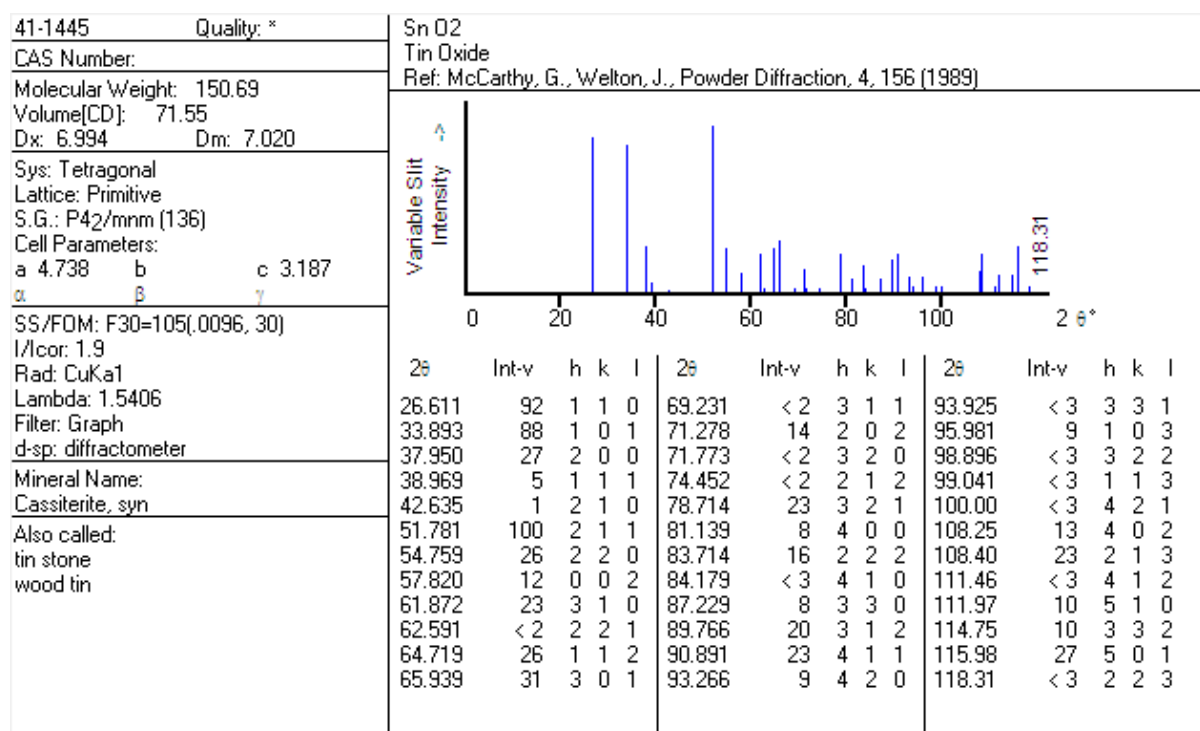
Apéndice C

Cartas cristalográficas

ZnO



SnO₂



Si

01-0787 (Deleted)	Si																																																																																																									
CAS Number:	Silicon																																																																																																									
Molecular Weight: 28.09	Ref: Hull, Phys. Rev., 9, 564 (1917)																																																																																																									
Volume[CD]: 160.10																																																																																																										
Dx: 2.330 Dm: 2.400																																																																																																										
Sys: Cubic																																																																																																										
Lattice: Face-centered																																																																																																										
S.G.: Fd3m (227)																																																																																																										
Cell Parameters:																																																																																																										
a 5.43 b c																																																																																																										
α β γ																																																																																																										
SS/FOM: F17=5(0.146, 22)																																																																																																										
I/cor:																																																																																																										
Rad: MoK α 1																																																																																																										
Lambda: 0.709																																																																																																										
Filter:																																																																																																										
d-sp:																																																																																																										
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>2θ</th> <th>Int-v</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-v</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-v</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>13.006</td> <td>70</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>39.464</td> <td>83</td> <td>5</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>55.608</td> <td>29</td> <td>5</td> <td>5</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>21.168</td> <td>91</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>43.341</td> <td>46</td> <td>4</td> <td>4</td> <td>0</td> <td>58.106</td> <td>60</td> <td>6</td> <td>4</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>24.967</td> <td>100</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>45.328</td> <td>71</td> <td>5</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>59.907</td> <td>46</td> <td>7</td> <td>3</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>30.219</td> <td>40</td> <td>4</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>48.687</td> <td>64</td> <td>6</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>67.271</td> <td>17</td> <td>6</td> <td>6</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>32.950</td> <td>79</td> <td>3</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>50.568</td> <td>26</td> <td>5</td> <td>3</td> <td>3</td> <td>68.485</td> <td>17</td> <td>5</td> <td>5</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>37.250</td> <td>98</td> <td>4</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>53.325</td> <td>14</td> <td>4</td> <td>4</td> <td>4</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	2 θ	Int-v	h	k	l	2 θ	Int-v	h	k	l	2 θ	Int-v	h	k	l	13.006	70	1	1	1	39.464	83	5	1	1	55.608	29	5	5	1	21.168	91	2	2	0	43.341	46	4	4	0	58.106	60	6	4	2	24.967	100	3	1	1	45.328	71	5	3	1	59.907	46	7	3	1	30.219	40	4	0	0	48.687	64	6	2	0	67.271	17	6	6	0	32.950	79	3	3	1	50.568	26	5	3	3	68.485	17	5	5	5	37.250	98	4	2	2	53.325	14	4	4	4					
2 θ	Int-v	h	k	l	2 θ	Int-v	h	k	l	2 θ	Int-v	h	k	l																																																																																												
13.006	70	1	1	1	39.464	83	5	1	1	55.608	29	5	5	1																																																																																												
21.168	91	2	2	0	43.341	46	4	4	0	58.106	60	6	4	2																																																																																												
24.967	100	3	1	1	45.328	71	5	3	1	59.907	46	7	3	1																																																																																												
30.219	40	4	0	0	48.687	64	6	2	0	67.271	17	6	6	0																																																																																												
32.950	79	3	3	1	50.568	26	5	3	3	68.485	17	5	5	5																																																																																												
37.250	98	4	2	2	53.325	14	4	4	4																																																																																																	

Apéndice D

Artículos publicados

Page 1 of 9

F. I. 0.79



Photocatalytic Degradation of 2-chlorophenol under γ - Bi_2MoO_6 /Graphene Oxide

J. Rodríguez-López^a, R. Rangel^b, P. Bartolo-Pérez^b, J.J. Alvarado-Gil^c, J. L. Cervantes-López^b, R. García^a, A. Ramos^a

^a División de Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Av. Francisco J. Múgica S/N, Z.P. 58070, Morelia, Michoacán, México.

^b Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional-Unidad Mérida, Departamento de Física Aplicada, Antigua Carretera a Progreso Km 6, Cordemex, Z.P. 97310, Mérida, Yucatán, México.

^c Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora, Boulevard Luis Encinas y Rosales, Z.P. 83000, Hermosillo, Sonora, México.



ABSTRACT

The present research was aimed to study the degradation of 2-Chlorophenol through the use of bismuth molybdate (γ - Bi_2MoO_6) structures supported on graphene oxide (GO). γ - Bi_2MoO_6 was synthesized via solvothermal treatments assisted by microwave heating, while GO was prepared through the Hummers method. γ - Bi_2MoO_6 /GO systems were doped with nitrogen via chemical reaction, to increase their photocatalytic activity and to shift their absorption spectra towards the visible region of the electromagnetic spectrum. Structural and physicochemical characterization of the resulting catalysts were performed using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and UV-Vis. The obtained compounds show good photo catalytic performance when using visible energy to degrade 2-Chlorophenol, obtaining 80% of degradation in 65 min.

INTRODUCTION

Chlorophenol and its derivatives are considered an important category of organic pollutants, which are released to the environment as a result of human activities

Columnar nitrogen-doped ZnO nanostructured thin films obtained through atomic layer deposition

J Rodríguez-López¹, R Rangel^{1,*} , A Ramos-Carrasco²,
D Berman-Mendoza² , P Quintana-Owen³, P Bartolo-Pérez³ and
J J Alvarado-Gil³

¹División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán, Mexico

²Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, Mexico

³Departamento de Física Aplicada, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional-Unidad Mérida, Mérida, Yucatán, Mexico

E-mail: rrangel@umich.mx

Received 9 April 2021, revised 12 June 2021

Accepted for publication 29 June 2021

Published 14 July 2021



Abstract

The present study was aimed to develop nitrogen-doped nanostructured ZnO thin films. These films were produced in a sequential procedure involving the atomic layer deposition technique, and a hydrothermal process supported by microwave heating. Employing the atomic layer deposition technique, through self-limited reactions of diethylzinc (DEZn) and H₂O, carried out at 3.29×10^{-4} atm and 190 °C, a high-quality ZnO seed was grown on a Si (100) substrate, producing a textured film. In a second stage, columnar ZnO nanostructures were grown perpendicularly oriented to the silicon substrate on those films, using a solvothermal process in a microwave heating facility, employing Zn(NO₃)₂ as zinc precursor, while hexamethylenetetramine (HMTA) was used to produce the bridging of Zn²⁺ ions. The consequence of N-doping concentration on the physicochemical properties of ZnO thin films was studied. The manufactured films were structurally analyzed by scanning electron microscopy and x-ray diffraction. Also, x-ray photoelectron spectroscopy, Raman, and UV-vis spectroscopies were used to provide further insight on the effect of nitrogen doping. The N-doped films displayed textured wurtzite-like structures that changes their preferential growth from the (002) to the (100) crystallographic plane, apparently promoted by the increase of nitrogen precursor. It is also shown that nitrogen-doped films undergo a reduction in their bandgap, compared to ZnO. The methodology presented here provides a viable way to perform high-quality N-ZnO nanostructured thin films.

Keywords: atomic layer deposition, nanostructured thin films, ZnO, microwave heating, nitrogen doping

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

Currently, the study of semiconductor nanomaterials has aroused remarkable interest due to their electrical, optical, and

electrochemical properties which can be manipulated at nano scale. Therefore, the control of the shape, size, and orientation of nanostructures represents an essential task in the synthesis of functional materials with high potential in technological applications. Among the semiconductor metal oxides, ZnO is considered an industrially important material due to its

* Author to whom any correspondence should be addressed.